Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

5



ЛЕНИНГРАД·1981

ISSN 0130—4631

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Вып 5.

ЛЕНИНГРАД · 1981

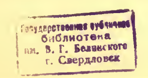
В настоящем межвузовском сборнике (выпуск 5) публикуются материалы некоторых вузов СССР, посвященные вопросам технологии минеральных удобрений: переработке растворов обезмагнивания Ковдорского апатита в магнийсодержащие продукты, перспективам комплексной переработки доломита, влиянию примесей фосфатного сырья на взаимопревращения кристаллогидратов сульфата кальция в фосфорнокислотных растворах, использованию трехокиси серы для концентрирования фосфорной кислоты, получению сложных концентрированных удобрений при азотнокислотной переработке фосфатного сырья Чилисайского, Хубсугульского и Ковдорского месторождений, исследованию физико-химических свойств систем, образующихся при получении минеральных кислот и удобрений.

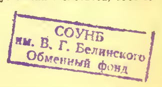
Сборник рассчитан на аспирантов, научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области технологии неорганических веществ.

Редакционная коллегия: канд. техн. наук, доц. **Я. К. Балабанович** (СЗПИ), докт. техн. наук, проф. **Р. Ю. Зинюк** (ЛТИ им. Ленсовета), докт. техн. наук, проф. **И. П. Кириллов** (ИХТИ).

Ответственный секретарь — **Г. А. Морозова** (ЛТИ им. Ленсовета), зам. ответственного редактора — докт. техн. наук, проф. **Б. А. Копылев** (ЛТИ им. Ленсовета).

Ответственный редактор — докт. техн. наук, проф. **М. Е. Позин** (ЛТИ им. Ленсовета).





УДК 546.185:622.32

*В. А. БЕЛЯКОВ, Н. Н. ТРЕУЩЕНКО,
Н. К. ШУВАЛОВА, Г. В. БЕЛЬЧЕНКО*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАРБОНАТОВ ИЗ КИНГИСЕППСКИХ ФОСФОРИТОВ НА ДИСПЕРСНОСТЬ И ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

На кафедре ТНВ ЛТИ им. Ленсовета и в Кингисеппской КНИЛ ГИГХС проведены исследования и разработка флотационно-химического метода обогащения бедных фосфатных руд. Сущность этого метода заключается в обработке исходной магнийсодержащей фосфатной руды (или флотоконцентрата) серной кислотой или двуокисью серы [1, 2] с удалением магния из фосфорита и в последующем проведении катионной флотации, в результате которой получается концентрат, содержащий 33—34% P_2O_5 и 0,5—0,8% MgO.

Применительно к рудам различных месторождений известно, что оптимальный размер частиц для успешного проведения флотации колеблется в пределах от 0,15 до 0,8 мм [3, 4]. При проведении флотационно-химического обогащения на стадии выщелачивания магния за счет разрушения доломита и образования гипса происходит изменение гранулометрического состава концентрата, разрыхление структуры частиц, образование канальцев и пор, а также механическое измельчение частиц о лопасти мешалки и стенки реактора. Все это может привести к увеличению количества мелких фракций в концентрате и соответственно к снижению показателей катионной флотации. В связи с этим возникает необходимость изучения влияния условий обезмагнивания на изменения гранулометрического состава фосфатных руд (концентратов).

Продолжительность обезмагнивания по сравнению с другими параметрами (температурой, нормой серной кислоты, плотностью пульпы) оказывает наибольшее влияние на изменение гранулометрического состава, вследствие этого целью данного исследования являлось изучение изменения дисперсности кингисеппского анионного концентрата при обезмагнивании его серной кислотой в зависимости от продолжительности процесса при постоянной температуре, норме кислоты и плотности пульпы.

В качестве исходного был использован недомолотый концентрат анионной флотации, полученный из руды Кингисеппского месторождения. Минералогический, химический и фракционный составы исходного концентрата приведены в табл. 1.

Таблица 1

Минералогический, химический и фракционный составы анионного концентрата

Величина зерен фракции, мм	Доля фракции, %	Минералогический состав, %			Химический состав, %				
		фтор. апатит	доломит	НО	CaO	MgO	P_2O_5	SiO_2	CO_2
+0,25	5,7	74,0	13,6	7,9	49,57	1,32	32,47	7,90	3,24
+0,16—0,25	13,5	73,7	16,2	6,9	50,05	1,57	32,38	6,88	3,87
+0,08—0,16	13,0	73,9	16,8	6,3	50,13	1,99	32,46	6,25	4,25
—0,08	67,8	68,6	19,6	9,9	47,25	2,08	30,80	9,90	4,67
Исходный	100,0	73,8	17,8	8,4	48,40	1,92	32,45	8,39	4,26

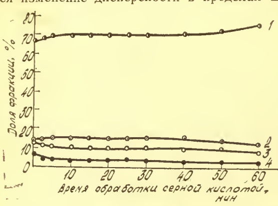
Обработку анионного концентрата серной кислотой проводили в стеклянной колбе с двухлопастной мешалкой при следующих условиях: температуре 85 °С, отношения Ж:Т = =4:1, концентрации серной кислоты 93,2%, концентрации серной кислоты, поступающей в процесс — 4%, норме серной кислоты от стехиометрически необходимого количества на разложение карбонатов 85%, скорости вращения мешалки 200—220 об/мин. Время реакции изменяли от 3 до 60 минут.

Как уже указывалось, при обезмагнивании происходит изменение структурного состава твердой фазы за счет разложения доломита (на 65—75%) и образование кристаллов

гипса. Это приводит к некоторому изменению дисперсности обработанного кислотой сырья по сравнению с исходным.

Исследование показало, что при быстром проведении обезмагнивания на изменение гранулометрического состава в основном влияют упомянутые выше два фактора, при более длительном процессе (более 30 мин) влияет также механическое разрушение частиц за счет длительного перемешивания (рис. 1).

При продолжительности обработки кислотой 3—5 мин наблюдается изменение дисперсности в пределах ±3%. Коли-



Рнс. 1. Измененне гранулометрнческого состава обезмагненного анионного концентрата Кнngисеппского месторождення в завиcнмости от времени. Фракции: *1* — (—0,08 мм); *2* — (0,16—0,25 мм); *3* — (0,08—0,16 мм); *4* — (0,25 мм)

чество самой крупной фракции +0,16—0,25 мм увеличивается от 13,5 до 15,8%. Содержание фракции — 0,08 мм возрастает от 67,8 до 70,6% за счет измельчения фракции +0,08—0,16 мм. При увеличении длительности процесса до 10—30 мин наблюдаемое изменение размеров частиц также не превышает ±3%.

При более длительной обработке (40—60 мин) изменение фракционного состава более значительно: количество фракции —0,08 возрастает на 8,5%, достигая 76,35% за счет уменьшения количества крупных фракций. При сохранении после обезмагнивания удельной поверхности более крупных фракций удельная поверхность фракции —0,08 мм возрастает при обезмагнивании от 975 до 2315 см²/г, т. е. более чем в 2,3 раза (табл. 2), что можно объяснить увеличением по-

Таблица 2

Величина удельной поверхности частиц фосфорита, см²/г. Время обработки серной кислотой 60 мин

Виды сырья	Фракции, мм				В неразделенном на фракции образце
	+0,25	0,16—−0,25	0,08—−0,16	−0,08	
Фосфорнт необезмагненный	470	570	630	975	860
Фосфорнт обезмагненный	465	570	635	2315	1915

ристости частиц вследствие выщелачивания части доломита и выделением в твердую фазу кристаллов гипса, имеющих размеры 40—160×5—15 мкм (при этом доля мелких кристаллов составляет 50—80% от общего их количества), а также измельчением частиц. Содержание гипса в обезмагненном фосфорите составляет 7—10% в зависимости от содержания доломита в исходном сырье.

Для изучения механизма разрушения частиц фосфорита при обезмагнивании проводилась обработка серной кислотой отдельных фракций (+0,25 мм, 0,16—0,25 мм, 0,08—0,16 мм, —0,08 мм) в интервале времени от 5 до 40 мин и при прочих равных условиях с предыдущей серией опытов. Степень извлечения магния в жидкую фазу и содержание гипса в обезмагненном фосфорите соответствовало этим показателям в предыдущей серии опытов.

На рис. 2 представлено изменение гранулометрического состава при обезмагнивании отдельных фракций. Наиболее значительно разрушается фракция +0,25 мм, за 5 мин — на 50%, за 20 мин — на 75%, увеличение времени обработки до 40 мин влияет на изменение гранулометрического состава незначительно.

Более мелкие фракции, взятые отдельно, при обработке серной кислотой изменяются менее значительно: при времени обработки 5 мин фракция 0,16—0,25 мм измельчается на 10%, 10 мин — 20%, 40 мин — на 27%. Фракция 0,08—0,16 мм за время обработки 40 мин измельчается на 16%.

Убыль фракции +0,25 мм объясняется соотношением твердости доломита и фторапатита по шкале Мооса [5] и взаимным расположением частиц этих минералов. По данным петрографического анализа доломит цементирует фтор-

апатит, в результате химического разрушения доломитных перемычек происходит измельчение частиц со значительным увеличением доли фракции —0,08 мм: при длительности процесса 5 мин доля фракции —0,08 мм составляет 35%, 20 мин — 50%, с дальнейшим увеличением продолжительности процесса она практически не увеличивается. Это под-

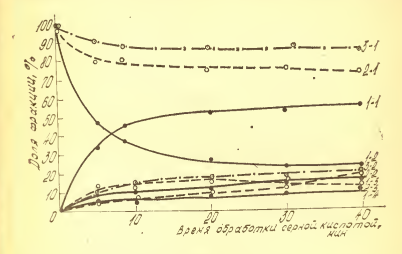


Рис. 2. Измененне гранулометрического состава взятых отдельно фракций прн обезмагннваннн в завнсимости от временн:
1. Исходная фракция +0,25 мм: *1—1* — (—0,08 мм); *1—2* — (+0,25 мм); *1—3* — (0,16—0,25 мм); *1—4* — (0,08—0,16 мм).
2. Исходная фракцня 0,16—0,25 мм: *2—1* — (0,16—0,25 мм); *2—2* — (—0,08 мм).
3. Исходная фракцня 0,08—0,16 мм: *3—1* — (0,08—0,16 мм); *3—2* — (—0,08 мм).

тверждено данными по изменению удельной поверхности частиц, взятых отдельно фракций при обезмагнивании, которые показали, что с увеличением продолжительности взаимодействия с серной кислотой до 40 мин величина удельной поверхности увеличивается (рис. 3).

Фракции —0,08 мм — в 2,2 раза,
фракции +0,25 мм; 0,08—0,16 мм — в 1,9 — 2,05 раза,
фракции 0,16—0,25 мм — в 1,42 раза.

Максимальные средние размеры (60×6 мкм) имеют кристаллы гипса при времени обработки серной кислотой 20—

30 мин. При увеличении времени обработки наблюдается разрушение кристаллов гипса, причем количество обломков можно оценить в 30—70% от общего их количества, чем и объясняется прекращение роста средних размеров кристаллов при времени обработки более 30 мин. Полученные результаты были подтверждены исследованиями по флотируе-

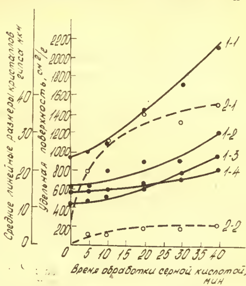


Рис. 3. Изменение удельной поверхности частиц фосфорита и средних линейных размеров кристаллов гипса в зависимости от времени обработки серной кислотой. Изменение удельной поверхности фракций: *1—1* — (—0,08 мм); *1—2* — (0,08—0,16 мм); *1—3* — (+0,25 мм); *1—4* — (0,15—0,25 мм). Изменение размеров кристаллов гипса: *2—1* — длины; *2—2* — ширины

мости обезмагненного кингисеппского фосфорита, проведенными в ККНИЛ ГИГХС. При проведении катионной флотации лучшие показатели были достигнуты на образцах, обработанных серной кислотой в течение 20—30 мин, т. е. содержащих кристаллы гипса максимальных размеров (содержание SO_4^{2-} в камерном продукте катионной флотации 1,13—1,33%). При меньшем и большем времени обработки содержание SO_4^{2-} в концентрате выше (1,7—2,0%). Это можно

объяснить тем, что кристаллы либо еще не достигли оптимального для флотации размера, либо частично разрушены.

Результаты проведенных исследований указывают на необходимость проводить анионную флотацию кингисеппской руды на более грубом помоле (крупностью до 0,8 мм) и ограничить время обработки анионного концентрата серной кислотой тридцатью минутами, что позволит избежать зашламливания обезмагненного фосфорита и будет способствовать эффективному проведению катионной флотации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Е. А., Треущенко Н. Н., Копылев Б. А., Беляков В. А. и др. — ЖПХ, 1979, № 11, с. 2417—2422.

2. Кромф Р. А., Треущенко Н. Н., Беляков В. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. — Л.: изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 14—19.

3. Переработка фосфоритов Каратау. Под ред. М. Е. Позина, Б. А. Копылева, В. Н. Белова, В. А. Ершова. — Л.: Химия, 1975, с 18.

4. Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотация — М.: Недра, 1973, 214 с.

5. Иванова М. Ф. Общая геология. — М.: Высшая школа, 1974, 69 с.

УДК 661.846.23

Т. В. ЛАВРОВА, Н. Н. ТРЕУЩЕНКО,
Э. В. ЧЕРЕПАНОВА, Г. В. БЕЛЬЧЕНКО *

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ ОБЕЗМАГНИВАНИЯ КОВДОРСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ

Наиболее распространенными соединениями магния, используемыми в промышленности, являются магнезии. Все возрастающие потребности народного хозяйства в магнийсодержащих продуктах не обеспечиваются. Нехватка магнийсодержащего сырья и сложность его переработки заставляет искать новые источники для получения магнезий.

* Работа выполнена под руководством профессора Б. А. Копылева.

Ковдорское месторождение фосфатных руд по своему минералогическому составу представляет собой сочетание гидроксил- и фторапатита с форстеритом — $2MgO \cdot SiO_2$ — силикатным кислоторастворимым соединением магния. В ковдорском апатитовом концентрате содержится 15—20% форстерита или до 6—7% MgO, которую можно было бы использовать в качестве исходного сырья для получения магнийсодержащих продуктов [1].

При облагораживании ковдорского апатитового концентрата серной кислотой образуются растворы, содержащие 0,07—0,08% CaO, 0,1—0,3% P_2O_5, 0,7—1,2% MgO, 0,03—0,05% Fe_2O_3, 0,01—0,03% Al_2O_3, 0,8—1,1% SO_3, 0,45—0,60% SiO_2. При удалении из этих растворов примесей SiO_2, P_2O_5, R_2O_3 фильтраты могли бы быть переработаны в магнезии. Наиболее простым и дешевым является известковый способ получения гидроокиси магния [2]. Этим способом могут быть получены наиболее активные формы магнезии.

В данной статье приведены результаты исследования по очистке растворов сульфата магния от примесей путем нейтрализации известковым молоком с последующей донейтрализацией растворов с получением гипсомагнезиальной смеси, при разделении которой получается гидроокись магния. Для изучения механизма кристаллизации твердых фаз, получаемых при обработке растворов обезмагнивания щелочным агентом, проведено исследование по обработке растворов известковым молоком до различных значений pH.

В ходе исследования определяли содержание в жидкой и твердой фазах CaO, MgO, P_2O_5, SiO_2, SO_3, R_2O_3 по общепринятым методикам [3]. Целью одностадийного осаждения явилось определение состава продуктов, полученных при разных значениях pH. Эксперимент проводили в течение 10—30 мин при температуре 40—85 °C в интервале pH 4—8; полученные данные представлены в табл. 1. Значения pH исходного раствора ~ 2.

Как видно из приведенных данных в интервале pH от 2 до 4 осаждаются в основном SiO_2 и SO_4^{2-}, в осадке содержится 65—70% гипса, 19—20% силиката кальция. Фильтрат при этом имеет следующий состав: 0,08% CaO, 0,38% P_2O_5, 0,01% SiO_2, 0,38% MgO, 0,018% Fe_2O_3, 0,01% Al_2O_3. В интервале pH от 2 до 5 наряду с SiO_2 осаждается до 30% P_2O_5, при этом образуется кроме гипса и силиката кальция дикальцийфосфат: 20—21% $CaSiO_3$, 12—15% $CaHPO_4$, 50—60% $CaSO_4$. При доведении pH раствора от 2 до 6 — P_2O_5

Таблица 1

Одностадийная нейтрализация известковым молоком растворов обезмагнивания. Состав исходного раствора: 0,09% CaO, 0,38% P_2O_5, 0,40% MgO, 0,11% SiO_2, 0,03% Fe_2O_3, 0,01% Al_2O_3, 0,8% SO_3.

№	Температура	pH	Состав жидкой фазы, %						Солевой состав осадков, %			
			CaO	SiO_2	P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaSiO_3$	$CaHPO_4$	$Mg(OH)_4$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
1	40	4	0,07	0,010	0,37	0,38	0,018	0,010	19,9	5,2	1,6	64,3
2	40	5	0,08	0,010	0,27	0,32	0,011	0,016	20,1	13,6	1,9	56,7
3	40	6	0,06	0,003	0,14	0,29	0,003	0,011	21,7	17,6	3,7	49,9
4	40	7	0,04	0,002	—	0,11	—	—	21,9	22,6	9,6	46,8
5	40	8	0,05	0,002	—	0,09	—	—	22,1	22,5	12,8	44,8
6	60	4	0,09	0,020	0,39	0,39	0,018	0,013	20,0	5,0	1,5	66,4
7	60	5	0,06	0,010	0,22	0,36	0,005	0,001	21,2	12,9	1,9	58,9
8	60	6	0,05	0,003	0,003	0,27	—	—	21,7	20,8	4,5	50,2
9	60	7	0,04	0,001	—	0,15	—	—	21,2	21,8	10,6	48,5
10	60	8	0,06	—	—	0,14	—	—	23,6	23,0	11,3	44,9
11	85	4	0,08	0,01	0,38	0,40	0,018	0,012	20,9	0,40	0,10	69,8
12	85	5	0,06	0,01	0,32	0,38	0,007	0,010	21,6	1,60	1,80	66,7
13	85	6	0,07	—	—	0,30	—	—	22,4	17,6	3,00	63,5
14	85	7	0,07	—	—	0,15	—	—	22,3	20,7	10,30	48,9
15	85	8	0,06	—	—	0,10	—	—	23,5	20,8	12,90	46,7

осаждается практически нацело, после отведения твердой фазы фильтрат содержит 0,04% CaO, 0,003% SiO_2, 0,001% P_2O_5, 0,27% MgO. При доведении pH до 7 начинается интенсивное осаждение MgO в виде гидроокиси магния, осадок при этом имеет следующий состав: 40—50% $CaSO_4$, 20—21% $CaSiO_3$, 20—22% $CaHPO_4$, 9—11% $Mg(OH)_2$. В фильтрате содержится 0,05% CaO, 0,002% SiO_2, 0,001% P_2O_5, 0,14% MgO. При дальнейшем увеличении pH из раствора осаждается практически вся окись магния. Так при pH 9—10 в осадке содержится 13—15% $CaSiO_3$, 19—20% $CaHPO_4$, 18—20% $Mg(OH)_2$, 40—50% $CaSO_4$, т. е. MgO осаждается практически нацело. Фильтрат при этом имеет следующий состав: 0,04% CaO, 0,001% SiO_2, 0,001% P_2O_5, 0,008% MgO. Таким образом, полученная вода содержит небольшое количество примесей и вполне пригодна для водооборота.

Повышение температуры процесса не оказывает существенного влияния на солевой состав осадка, однако при этом улучшается производительность фильтрации в 1,5—2 раза.

Проведенное исследование позволило установить, что очистку растворов можно проводить двумя способами. Во-первых, при получении в качестве целевого продукта только магнезии нейтрализация проводится в две стадии: на первой стадии в интервале pH от 2 до 5 осаждается гипс, силикат кальция и дикальцийфосфат; на второй стадии при доведении pH $\sim$10 осаждается гидроокись магния. Во-вторых, для получения дополнительных целевых продуктов нейтрализацию целесообразно проводить трехстадийно с отделением на первой стадии силиката кальция при pH $\sim$3, во второй стадии при pH $\sim$5 дикальцийфосфата, на третьей стадии при pH $\sim$10 гидроокиси магния.

Трехстадийное осаждение проводили при 80 °C в течение 20 мин. Гидроокись кальция подавали на каждую стадию в количестве 100% от стехиометрии на осаждаемый компонент. Данные по трехстадийному осаждению представлены в табл. 2.

Расчет солевого состава осадков показал, что при изменении pH от 2 до 3 в твердую фазу осаждается в основном кремнезем в виде силиката кальция и гипс при незначительных примесях дикальцийфосфата и гидроокиси магния. По солевому составу осадок представлен 69,90% $CaSO_4$, 24,7% $CaSiO_3$, 2,8% $CaHPO_4$, 2,7% $Mg(OH)_2$, производительность фильтрации 200—250 кг/м^2·ч, считая на сухой отмытый оса-

Таблица 2

Трехстадийная нейтрализация раствора обезмагнивания ковдорского апатитового концентрата при температуре 80 °С в течение 20 мин. Состав исходного раствора: 0,09% CaO, 0,30% P_2O_5, 1,2% MgO, 0,4% SiO_2, 0,04% Fe_2O_3, 0,01% Al_2O_3, 0,7% SO_3

pH	Конечный состав раствора, %				Солевой состав осадков, %			
	CaO	MgO	P_2O_5	SiO_2	$CaSiO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaHPO_4$	$Mg(OH)_2$
3	0,08	1,1	0,28	0,002	24,9	69,9	2,8	2,7
5	0,08	1,0	0,01	0,002	—	70,1	24,7	3,0
10	0,09	0,008	0,001	0,002	—	72,7	—	24,5

док. В фильтрате при этом содержится 0,08% CaO, 0,002% SiO_2, 0,28% P_2O_5, 1,1% MgO. При доведении pH фильтрата до 5 образуется осадок следующего химического состава: 29,1% CaO, 2,9% MgO, 12,4% P_2O_5, 39,1% SO_4^{2-}; производительность фильтрации 400—420 кг/м^2·ч. После отделения осадка, состоящего главным образом из гипса и дикальцийфосфата в раствор подавали гидроокись кальция для осаждения MgO. При доведении pH до $\sim$10 образуется гипсомагнезиальная смесь следующего состава: 24,8% CaO, 40,6% SO_4^{2-}, 17,2% MgO, содержащая не более 2% примесей. После осаждения MgO раствор имеет следующий состав: 0,09% CaO, 0,002% SiO_2, 0,001% P_2O_5, 0,008% MgO. Он пригоден для использования в качестве оборотного.

Таким образом, получены данные по очистке растворов обезмагнивания от примесей, показана возможность получения чистого раствора сульфата магния путем ступенчатой нейтрализации известковым молоком. На первой стадии при подаче гидроокиси кальция в количестве 100% от нормы на осаждение SiO_2 до pH $\sim$3 из раствора практически нацело выделяется SiO_2. Дальнейшее увеличение pH раствора до 5 за счет подачи $Ca(OH)_2$ на осаждение P_2O_5 в виде дикальцийфосфата позволяет провести очистку растворов от P_2O_5 и далее путем доведения pH раствора до 10 производится осаждение эквимолекулярной смеси гидроокиси магния и гипса с последующим разделением этой смеси на гидроциклонах и получением после отделения влаги продукта 93% окиси магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврова Т. В., Треущенко Н. Н., Бельченко Г. В., Валовень В. И., Беляков В. А. — В кн.: Технология мниеральных удобреиий. — Л.: изд. ЛТИ им. Леисовета, 1980, с. 83—88.
2. Калнтиия Л. Н., Кулькова Т. Ф., Олерш Л. Г., Усть-янцева Т. А. — ЖПХ, 1974, № 10.
3. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобреиий. Под редакцией Мойжес И. Б. — Л.: Химия, 1973, 216 с.

УДК 661.846.23

В. И. ВАЛОВЕНЬ, М. Е. ПОЗИН, Н. Н. ТРЕУЩЕНКО

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ МАГНИЙАММОНИЙФОСФАТА, ПОЛУЧАЕМЫХ В СИСТЕМЕ $MgO—P_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$

При химическом обогащении магнийсодержащих фосфатных руд образуются магнезиальные растворы. Эти растворы могут быть переработаны на новый вид концентрированных сложных удобрений замедленного действия — магнийаммонийфосфат. Однако стадия получения магнийаммонийфосфата на достигнутом уровне разработки потребовала бы больших капитальных и энергетических затрат.

Основной причиной, обусловливающей недостаточную эффективность переработки магнийсодержащих растворов на магнийаммонийфосфат (МАФ), в первую очередь, является получение при аммонизации растворов осадков с неудовлетворительными фильтрационными свойствами и высоким влагосодержанием вследствие наличия в исходных растворах значительного количества примесей (Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, F^-, SiF_6^{2-} и CaO) при невысоких концентрациях основных компонентов (MgO — 0,5—2,0%).

Вопросу изучения влияния этих примесей, в основном полуторных окислов и фтора, на свойства образующихся осадков МАФ посвящено большое количество исследований [1—6]. Однако большинство из них выполнено для условий осаждения магнийаммонийфосфата из магнийсодержащей экстракционной фосфорной кислоты (система $MgO—P_2O_5—$

$NH_3—H_2O$) [1—4], а также из азотнофосфатных растворов (система $MgO—P_2O_5—N_2O_5—NH_3—H_2O$) [5, 6]. Оценка влияния примесей, как правило, дается качественная, а не количественная. Сведения о влиянии примесей на свойства осадков МАФ, получаемых при аммонизации разбавленных магнийсодержащих растворов кислотного извлечения магния, в частности, сернокислотного (система $MgO—P_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$), в литературе практически отсутствуют.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния примесей, содержащихся в исходных магнийсодержащих растворах, получаемых при сернокислотном извлечении магния из фосфоритов месторождений Каратау, Кингисеппа и Ковдора, на свойства образующихся при аммонизации осадков магнийаммонийфосфата. В таблице приводятся составы растворов химического обогащения фосфоритов указанных месторождений.

Составы растворов химического обогащения фосфатного сырья

Компоненты	Содержание, мас.%		
	месторождение		
	Каратау	Кингисепп	Ковдор
MgO	0,5—2	0,5—1	1,0—2,0
P_2O_5	0,9—3,6	0,9—1,8	1,8—3,6
SO_3	0,5—2,0	0,5—1,0	1,0—2,0
Al_2O_3	0,05—0,10	0,04—0,08	0,005—0,02
Fe_2O_3	0,07—0,12	0,07—0,12	0,01—0,03
CaO	0,1—0,2	0,1—0,2	0,1—0,2
SiO_2	0,02—0,1	0,02—0,1	0,3—0,6
SiF_6^{2-} (в пересчете на F)	0,06—0,12	0,05—0,10	0,02/0,05
F^-	0,02—0,04	0,01—0,03	—

Нами готовились модельные растворы, имитирующие составы реальных растворов согласно табл. 1. Для приготовления растворов использовались химически чистые соли и кислоты.

Систему $MgO—P_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$ моделировали с помощью окиси магния, фосфорной и серной кислот, аммиака и воды. Для моделирования примесей в магнийсодержащих растворах использовали соли: железо сернокислое окисное $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \times$ $\times 18H_2O$, аммоний кремнефтористый $NH_4(_2SiF_6)$, аммоний

фтористый NH_4F, силикат натрия Na_2SiO_3 (25% SiO_2), окись кальция CaO.

Осаждение магнийаммонийфосфата проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, трубками для подачи аммиака и отбора проб. Реактор помещался в термостат с температурой 80±0,5 °С. Примеси в раствор вводили до его нейтрализации аммиаком. После прекращения аммонизации до определенной величины pH и созревания осадка в течение 30 мин

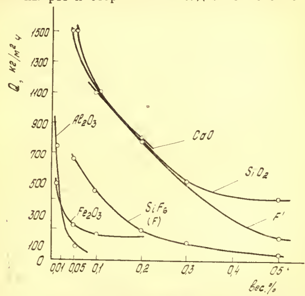


Рис. 1. Влияние примесей на величину производительности фильтрации осадка магнийаммонийфосфата

МАФ отфильтровывали при разрежении 400 мм рт. ст. на фильтре Шотта № 2, при этом определялись производительность фильтрации и влажность осадка.

Результаты исследования показывают, что присутствие примесей Al_2O_3, Fe_2O_3, SiF_6^{2-}, F^-, SiO_2 и CaO в магнийсодержащих растворах значительно ухудшает фильтрационные свойства образующихся осадков и повышает их влагоемкость как при одинарном, так и при совместном присутствии.

Наиболее негативное воздействие на фильтрационные свойства осадков оказывают примеси Al_2O_3, Fe_2O_3 и фтора в виде SiF_6^{2-} (рис. 1). Так, повышение в исходном растворе

содержания Al_2O_3 с 0,003 до 0,033% снижает производительность фильтрации с 900 до 170 кг/м²·ч, Fe_2O_3 с 0,02 до 0,05% — с 500 до 215 кг/м²·ч и SiF_6^{2-} с 0,05 до 0,2 — с 650 до 180 кг/м²·ч.

Отрицательное влияние примеси фтора, содержащегося в исходных растворах в виде фторид-иона, сказывается в меньшей степени, что, связано с отсутствием выделения коллоидного кремнегеля, которое имеет место в случае присутствия фтора в виде кремнефторида. При содержании фторид-иона в количестве от 0,05 до 0,2% съем осадка МАФ с 1 м² фильтра составляет 1500 и 750 кг/ч соответственно.

Наличие в растворах примеси CaO в пределах 0,1—0,2% также снижает производительность фильтрации, но в значительно меньшей степени: с 1100 до 800 кг/м²·ч. Так как в реальных растворах содержание CaO, как правило, не превышает 0,1—0,2%, то снижения производительности фильтрации за счет только этой примеси ниже 800 кг/м²·ч, очевидно, происходить не будет.

Наименее отрицательное воздействие на фильтрующие свойства осадков МАФ, как показали экспериментальные данные, оказывает примесь SiO_2, которая, присутствуя в количестве 0,05—0,1% (растворы, полученные из фосфоритов Каратау и Кингисеппа), позволяет получать съем осадка МАФ в пределах 1500—1100 кг/м²·ч, и в количестве 0,3—0,5% (растворы, полученные из ковдорского апатита) снижает производительность фильтрации до 500—400 кг/м²·ч.

Для проверки суммарного эффекта отрицательного воздействия примесей при совместном их присутствии на фильтрационные свойства осадков МАФ, была проведена аммонизация модельного раствора, содержащего то количество примесей, которое при своем одинарном присутствии обеспечивало съем осадка при фильтрации на уровне 500 кг/м²·: Al_2O_3 — 0,025%, Fe_2O_3 — 0,01%, SiF_6^{2-} — 0,08%, CaO — 0,2%. Производительность фильтрации в этом случае составила около 140 кг/м²·ч, что указывает на аддитивный характер воздействия примесей при их совместном присутствии.

Повышение концентрации окиси магния в исходном растворе с 1 до 2% позволило при вышеуказанной концентрации примесей повысить производительность фильтрации до уровня 500 кг/м²·ч, что может служить одним из приемов улучшения фильтрационных свойств осадков МАФ.

Наибольшее отрицательное воздействие с точки зрения увеличения влагоемкости осадков МАФ оказывают примеси

Al_2O_3 и SiO_2 (рис. 2). Так, при увеличении содержания Al_2O_3 с 0,003 до 0,07% влагоемкость возрастает с 35 до 53%, при повышении содержания SiO_2 с 0,05 до 0,2% — с 35 до 58% и доходит до 65—70% при содержании SiO_2 0,3—0,4%.

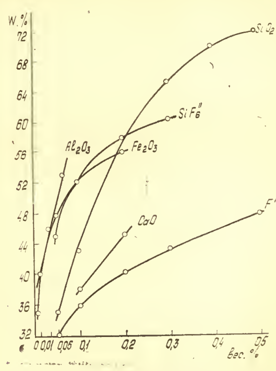


Рис. 2. Влияние примесей иа влагоемкость осадков магиийаммонийфосфата

Примесь Fe_2O_3 повышает влагоемкость с 40 до 48% при увеличении содержания с 0,01 до 0,05% и с 52 до 56% при возрастании содержания от 0,1 до 0,2%.

Влияние примеси фтора в виде SiF_6^{2-} наиболее ощутимо в области концентраций 0,05—0,1% (45—52% влаги) и в меньшей мере в интервале концентраций 0,1—0,3% (52—60% влаги).

Воздействие фтора в виде фторид-иона сказывается в наименьшей степени по сравнению с другими примесями:

при повышении содержания F^- от 0,1 до 0,5% влажность осадков МАФ при фильтрации повышается лишь на 12% (с 36 до 48%).

При изменении содержания CaO в растворе с 0,1 до 0,2% влажность осадков МАФ повышается с 38 до 45%.

Таким образом, получение осадков МАФ с удовлетворительными фильтрующими свойствами (свыше 500 кг/м²·ч) и влажностью менее 40% невозможно без устранения отрицательного влияния примесей. Это может быть достигнуто методами предварительной коагуляции примесей, осаждения их на адсорбент, вывода примесей из зоны кристаллообразования МАФ и роста кристаллов, перекристаллизации осадков МАФ (например, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$) в различных условиях с обеспечением минимального отрицательного влияния примесей в новых условиях на формирование кристаллов, повышения концентрации растворов по окиси магния с сохранением абсолютного уровня содержания примесей за счет неполного перевода окиси магния из раствора в осадок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е., Копылев Б. А., Варшавский В. Л. и др. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. — Л.: Химия, 1970, с. 161—166.

2. Позин М. Е., Копылев Б. А., Варшавский В. Л. и др. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. — Л.: Химия, 1970, с. 154—161.

3. Попова Г. Я. Исследование процесса получения сложных концентрированных удобрений из магнийсодержащих фосфоритов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1968, с. 20 (ЛТИ им. Ленсовета).

4. Попова Г. Я., Позин М. Е., Копылев Б. А. и др. Массообменные процессы химической технологии. — Л.: Химия, 1969, с. 145—146.

5. Савинова К. И., Копылев Б. А. Технология неорганических веществ. Краткие сообщения. Л., 1973, с. 17 (ЛТИ им. Ленсовета).

6. Савинова К. И. Исследование азотно- и сернокислотного обогащения (обезмагнивания) фосфоритов Каратау. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1972, с. 17 (ЛТИ им. Ленсовета).

УДК 661.632

Я. К. БАЛАБАНОВИЧ, М. Я. ЛАПТЕВ,
А. В. СМОРОДИНОВ

СЕРНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОВДОРСКОГО АПАТИТА

Апатитовый концентрат Ковдорского месторождения является сырьем с высоким содержанием фосфора (25—37% P_2O_5) и окиси магния до 6% MgO. Наличие такого количества окиси магния затрудняет прямую переработку сырья на экстракционную фосфорную кислоту, простой и двойной суперфосфаты, так как в присутствии окиси магния снижается степень извлечения P_2O_5 и ухудшаются физические свойства готового продукта (суперфосфата, аммофоса). Однако из литературных источников [1, 2, 3] известно, что фосфатное сырье с высоким содержанием MgO можно переработать на экстракционную фосфорную кислоту, используя для экстракции либо одну кремнефтористоводородную кислоту, либо смесь, состоящую из серной и кремнефтористоводородной кислот. Полученная таким методом фосфорная кислота содержит в незначительных количествах окись магния и может быть использована для получения удобрений. Почти вся окись магния остается в осадке и не извлекается из него.

Учитывая вышеизложенное, было проведено сравнительное исследование по разложению ковдорского апатита серной кислотой и смесью серной и кремнефтористоводородной кислот.

В работе использовали флотоконцентрат Ковдорского месторождения следующего состава, %:

P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	CO_2	FeO	SiO_2	Al_2O_3	F
37	48,4	5,99	0,31	6,5	1,0	0,18	0,02	0,5

и кислоты: серная кислота марки ХЧ, фосфорная кислота термическая ХЧ и кремнефтористоводородная кислота концентрации 16,8%.

Опыты по экстракции фосфорной кислюты проводили на установке периодического действия. Условия получения ЭФК соответствовали дигидратному режиму.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что в условиях дигидратного режима ковдорский апатит

Таблица 1

Результаты опытов по разложению ковдорского апатита серной кислотой

Концентрация H_2SO_4, %	Норма H_2SO_4, %	Концентрация раствора разб., %	Ж : Т	t, °C	G фильтрата, г	τ, ч	Состав фильтрата, %				Состав фосфогипса, %			H_2O	$K_{изв}$ P_2O_5, мас. %	$K_{изв}$ MgO, мас. %	$K_{изв}$ Fe_2O_3, мас. %
							P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	P_2O_5	размеры кристаллов, мк				
75	117	26	2,5 : 1	75—80	130	7	28,5	0,12	0,779	0,0576	2,096	0,351	18×180	62,2	95,0	16,9	23,5
85	118	26	2,5 : 1	75—80	140	7	29,0	0,199	0,98	0,076×	1,47	0,62	9×270	62,9	95,4	22,9	35,5
93	121	26	2,5 : 1	75—80	130	7	31,5	0,158	0,94	0,046×	0,936	0,184	6×60	53,9	95,6	20,4	19,4
75	117	26	2,5 : 1	90	130	7	32,0	0,05	1,01	0,053	0,42	0,09	6×36	54,6	96,0	21,7	19,4
85	118	26	2,5 : 1	90	132	7	37,0	0,238	0,99	0,051	0,92	0,15	13×600	68,8	96,1	21,9	22,6
93	121	26	2,5 : 1	90	121	7	40,0	0,134	0,93	0,063	1,25	0,17	12×24	78,8	94,6	18,7	26,0

вскрывается не полностью, степень извлечения P_2O_5 за семь часов не превышает 96%. Применение кислоты повышенной концентрации (85; 93% H_2SO_4) практически не изменяет коэффициент извлечения P_2O_5 из сырья, однако степень перехода MgO в кислоту при этом увеличивается до 20,5%. Повышение температуры с 80 до 90 °C так же, как и повышение концентрации кислоты, практически не влияет на коэффициент извлечения P_2O_5, но способствует переходу в основной фильтрат окиси магния и окиси железа.

Сопоставляя полученные результаты по разложению ковдорского апатита с имеющимися в литературе данными по разложению фосфорита Каратау, содержащего до 2,5% MgO, при приблизительно одинаковых условиях экстракции [2], можно отметить следующее. При разложении обоих видов сырья в течение 7—7,5 часов достигается степень разложения как фосфорита, так и ковдорского апатита, превышающая 97%. Однако состав фосфорной кислоты, полученной из фосфорита заметно отличается от кислоты, полученной из ковдорского апатита, в последней содержание MgO и Fe_2O_3 намного меньше (MgO 1,2%; Fe_2O_3 0,08%), тогда как кислота из фосфорита Каратау содержит 1,5% MgO и 15% Fe_2O_3. Таким образом, примесей в фосфорной кислоте, полученной из ковдорского апатита, содержится меньше, в то время как содержание P_2O_5 в ней достаточно высокое (30—37%).

Используя известный в литературе прием—введение на стадии разложения в серную кислоту добавки кремнефтористоводородной кислоты — удалось добиться повышения коэффициента разложения ковдорского апатита до 98—99%. Проведение процесса экстракции при температуре 90 °C привело к снижению степени извлечения MgO. Причем степень извлечения MgO снижается тем больше, чем ниже концентрация серной кислоты, взятой для разложения. Содержание MgO в продукционной фосфорной кислоте не превышает 0,66%, что в 2 раза меньше, чем в кислоте, полученной из фосфоритов Каратау.

Следует заметить, что введение на стадию экстракции кремнефтористоводородной кислоты приводит также к улучшению структуры осадка, кристаллы меняют игольчатую форму на пластинчатую, при этом фильтрующие свойства такого осадка значительно лучше, чем осадка, образованного в отсутствие кремнефтористоводородной кислоты (табл. 2). Повышение температуры экстракции до 90 °C приводит к

уменьшению размера кристаллов, однако форма их не меняется (пластинчатая) и фильтрующие свойства такого осадка продолжают оставаться достаточно хорошими.

Таблица 2

Результаты опытов по разложению ковдорского апатита смесью серной и кремнефтористоводородной кислот

Концентрация, H_2SO_4, %	Норма H_2SO_4, %	t, °C	Количество H_2SiF_6, % доб. от $\Sigma n_к^*$	P_2O_5 в фильтрате, %	Размер кристаллов фосфогипса, мкм	$K_{изв}$ P_2O_5, %	$K_{изв}$ MgO, %
75	110	75—80 90	13,3	20,8 26,2	30×120 12×180	98,2 96,9	16,6 9,2
75	120	75—80 90	13,0	21,2 20,4	30×150 12×12	97,05 98,1	15,1 9,3
75	140	75—80 90	11,0	20,0 20,0	42×168 9×9	98,8 98,8	22,7 6,2
85	110	75—80 90	15,1	24,0 23	30×120 30×30	98,5 97,1	28,2 20,0
85	120	75—80 90	14,1	23,6 22	60×240 6×30	99,6 98,8	25,1 14,5
85	140	75—80 90	12,1	21,4 19,0	18×150 12×18	99,9 99,4	25,5 11,1
93	110	75—80 90	16,1	18,9 23	30×30 12×12	96,2 97,4	28,9 21,7
93	120	75—80 90	15,1	21,6 21,4	60×66 12×18	96,8 98,7	28,4 24,2
93	140	75—80 90	13,1	19,8 21,0	60×90 18×18	99,8 99,5	29,6 25,1

* $\Sigma n_к$ — суммарная норма кислот.

Таким образом введение на стадию экстракции добавки кремнефтористоводородной кислоты в количестве не более 15% от нормы кислот, позволяет повысить степень извлечения P_2O_5 из сырья, уменьшить содержание MgO в продукционной кислоте и улучшить фильтрующие свойства осадка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка фосфоритов Каратау. Под редакцией М. Е. Позина.— Л.: Химия, 1975, с. 98—105.
2. Шпунт С. Я., Архипова Я. Н. и др. — Химическая промышленность, 1965, № 9, с. 34—38.
3. Пат. 3819810 (США).

УДК 621.355.17:661

В. А. ХУСНУТДИНОВ. Р. С. САЙФУЛЛИН

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДОЛОМИТА

Потребность сельского хозяйства в магниевых удобрениях только по Европейской части СССР на 1980 г. составила более 650 тыс. т в пересчете на окись магния [1—3]. Однако наша промышленность не выпускает специально магниевых удобрений.

На кафедре ТНВ КХТИ им. С. М. Кирова в течение ряда лет проводятся работы по исследованию процессов получения сульфата магния из доломита и гипса и сульфата калия конверсией сульфата магния. Разработанный процесс заключается в следующем. Доломит обжигается с получением доломитовой извести и CO_2. Готовится суспензия доломитовой извести и гипса, которая подвергается карбонизации. При этом получается раствор сульфата магния и осадок $CaCO_3$. В экспериментах использовались гипс Камско-Устьинского и доломит Печищинского месторождений (ТАССР).

Как показали исследования [4], для ведения процесса карбонизации следует использовать предварительно гидратированную доломитовую известь. Применение негидратированной извести или гидратированного полуобожженого доломита не позволяет достичь степени конверсии выше 65%. Повышению степени гидратации доломитовой извести способствует введение в суспензию хлорид-иона, мочевины, первичных и вторичных алкилсульфатов. Оптимальная концентрация для хлорид-ионов 0,5 г-экв/л, а для вторичных алкилсульфатов 0,2% [5, 6, 16].

При изучении процесса карбонизации параметры менялись в следующих пределах: температура t от 30 до 80 °С, окружная скороеть рамной мешалки v от 0,9 до 1,4 м/с, раз-

мер частиц гипса r от 0—0,5 до 0—0,1 мм, мольное отношение $MgO/CaSO_4$ от 0,7 до 1,6. Шихту во всех случаях составляли из расчета на получение 12%-ного раствора сульфата магния: скорость подачи углекислоты была равной 1 мин$^{-1}$, концентрация ее — 100%. Оптимальными оказались следующие условия: t — 60 °C, v — 1,2 м/с, r — 0—0,17 мм, отношение MgO/SO_4 1,3 [7, 8, 12, 13]. При отношениях $MgO/CaSO_4$ равных 1,0; 1,3; 1,6 степень конверсии составляла соответственно 80, 92, 98%, скорость образования $MgSO_4$ при этом не меняется (рис. 1).

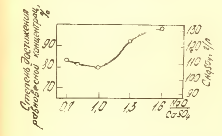


Рис. 1. Зависимость достижения расчетной концентрации сульфата магния от молярного отношения $MgO/CaSO_4$ в шихте

Рис. 2. Изменение концентрации (*1*, *2*) и pH (*1′*, *2′*) раствора в процессе карбонизации гипсодоломитовой суспензии: *1*, *1′* — без возврата промывных вод; *2*, *2′* — при возврате промывных вод

Процесс карбонизации гипсодоломитовой суспензии имеет три периода (рис. 2): *1* — период индукции, в течение которого не наблюдается образования сульфата магния; *2* — период быстрого роста концентрации сульфата магния; *3* — период медленного завершения реакции [7]. В первом периоде pH суспензии держится на уровне 11,0—11,5, во втором — 8,5—9,0, в третьем ~7,0. Эта закономерность может быть использована для контроля процесса [8, 12].

Дополнительно были поставлены эксперименты по карбонизации гипсодоломитовой суспензии с добавками ПАВ и карбонизации гидроокиси магния и гипсо-магнезиальной смеси в растворах сульфата магния [7, 17].

Во всех проведенных экспериментах изучались изменения pH суспензии в ходе процесса, были сняты термограммы, де-

риватограммы, инфракрасные спектры осадков. Это позволило раскрыть механизм процесса [8, 9, 4, 17].

В первый период из-за высокого значения pH суспензии, что снижает растворимость $Mg(OH)_2$ до нуля, идет карбонизация только гидроокиси кальция [4]. Во втором периоде скорость процесса лимитируется при использовании гидратированной доломитовой извести кристаллизацией карбоната кальция, а при использовании негидратированной доломитовой извести — гидратацией окиси магния [4, 7]. Образование сульфата магния идет в основном за счет реакции:

$$Mg(HCO_3)_2 + CaSO_4 = MgSO_4 + Ca(HCO_3)_2.$$

Медленное нарастание концентрации сульфата магния в третьем периоде, низкая степень конверсии (80%) и возрастание ее с увеличением отношения $MgO/CaSO_4$ обусловлены видимо тем, что часть гидроокиси магния во втором периоде образует малорастворимые основные карбонаты $(Mg(OH)_2 \cdot mMgCO_3 \cdot nH_2O$, где n и $m = 1$; 2) [17]. Скоростью карбонизации последних и определяется, вероятно, скорость процесса в третьем периоде. Карбонат кальция в первом периоде выделяется в форме кальцита, во втором — арагонита.

Осадок карбоната кальция по качеству соответствовал химически осажденному мелу марки Б (ГОСТ 8255—56). Оседаемость его — не менее 10 мл, а насыпная плотность — не более 0,30 г/см³. Из раствора были получены сульфаты магния реактивной (марка ЧДА) и технической квалификации. Технический сульфат магния содержит не более 0,4% Ca, а остальных примесей — не более 0,1%, т. е. он намного превосходит по качеству выпускаемый П/О «Карабогазсульфат» [11, 14]. Растворы сульфата магния могут быть очищены от марганца добавлением в них гидроокиси магния и пропусканием через них воздуха [10].

На основании проведенных исследований была составлена технологическая схема получения сульфата магния из гипса и доломита, которая предусматривает возвращение промывных вод на стадию приготовления гипсо-доломитовой суспензии. Это позволяет повысить концентрацию раствора сульфата магния с 11,5 до 12,5% (см. рис. 2).

В данном процессе на одну тонну кристаллического сульфата магния образуется одна тонна высокодисперсного мела. Экономические расчеты показывают, что в случае реализации его по цене молотого мела (14 руб./т) для строительных целей и известкования почвы заводская себестоимость суль-

фата магния составит ~23 руб. (при оптовой цене не менее 28 руб.) [12, 13, 15].

Использование фосфогипса вместо природного гипса значительно повысит технико-экономическую эффективность данного процесса.

Полученный из доломита и фосфогипса сульфат магния после частичной упарки и фильтрации может использоваться для получения сульфата калия методом конверсии с хлоридом калия.

Введение в систему K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-} карбамида сужает поле кристаллизации эпсомита и расширяет поле кристаллизации каинита, леонита и K_2SO_4 [21, 20]. В связи с этим было решено исследовать влияние карбамида на процесс получения сульфата калия.

Процесс проводили в термостатируемой колбе с мешалкой, куда вводили твердый хлорид калия и раствор, содержащий рассчитанные количества сульфата калия и карбамида. Частота вращения мешалки составляла 100—150 $мин^{-1}$. Температуру меняли в интервале 25—90 °С, время — 1—7 ч, концентрацию карбамида 4—152 $M/1000\,M$ H_2O. Оптимальными оказались $t=55$ °С, $\tau=3$ ч (при данной интенсивности перемешивания) [22]. Влияние карбамида на выход по сульфат-иону при оптимальных t и τ показано на рис. 3.

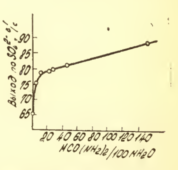


Рис. 3. Зависимость выхода сульфата калия от концентрации мочевины в растворе ($t=55$ °С, $\tau=3$ ч)

Выход сульфата калия по сульфат-иону описывается уравнением:

$$y=-1{,}615+19{,}083\tau+1{,}021t+1{,}311C-2{,}151\tau^2+$$
$$+0{,}025\tau t-0{,}063\tau C-0{,}009t^2-0{,}002C-0{,}001tC.$$

При температуре выше 35—40 °С константа скорости (k) линейного роста кристаллов сульфата калия в присутствии карбамида остается приблизительно такой же, как и без него [24]. С понижением температуры до 35 °С карбамид, адсорбируясь на поверхности кристаллов, снижает k. Его адсорбцией на активных центрах кристаллизации можно

также объяснить понижение скорости зародышеобразования. Гранулометрический состав сульфата калия, полученного при конверсии в присутствии карбамида и без него, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав сульфата калия (мас.%)

Фракции, мм	Концентрация карбамида, $M/1000\ MH_2O$	
	0	23
1,0—0,40	13,27	20,26
0,40—0,16	30,50	37,40
0,16—0,10	29,80	28,68
0,10—0,05	20,50	11,86
менее 0,05	4,28	0,0

При исследовании качества сырья на процесс конверсии были использованы хлорид калия марки ХЧ, марки К сорт 2 (ГОСТ 4568—74); сульфат магния марки ХЧ, Кара-Богаз-Голский 1 сорт (ТУ 6—18—153—73) и раствор сульфата магния, полученный из гипса и доломита. Последний упаривается перед использованием до требуемой концентрации. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Из таблицы видно положительное влияние карбамида на выход сульфата калия и его качество; сульфат магния, полученный из гипса и доломита, можно с успехом использовать для получения сульфата калия [18].

Карбамид из конечного раствора может быть утилизирован осаждением азотной кислотой и дальнейшей переработкой нитрата мочевины в жидкое азотное удобрение [25].

На основании экспериментальных данных была составлена технологическая схема, рассчитанная на переработку 10 тыс. т/год $MgSO_4$ [25]. С целью создания безотходной технологии в схеме предусматривается выпарка конечных щелоков. Следует отметить, что присутствие карбамида создает значительное пересыщение растворов солями магния [19]. По разработанной технологии на получение 1 т K_2SO_4 расходуется 708 кг $MgSO_4$, 900 кг KCl, 258 кг карбамида, 32 м^3 воды, 0,96 Гкал пара. При этом выпаривается 2,24 м^3 воды и образуется 2,35 т 26%-ного раствора хлорида магния и 0,75 т ЖАУ, содержащего 31,4% карбамида и 41,9%

Таблица 2

Влияние качества сырья на процесс конверсии хлорида калия и сульфата магния

Условия опыта	Выход по SO_4^{2-} мас. %	Состав сульфата калия, мас.%				
		K_2SO_4	$MgSO_4$	NaCl	$CaCO_3+$ $+CaSO_4$	H_2O
KCl — ХЧ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — ХЧ	65,7	97,4	1,2	0	0	—
KCl — техн. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 1 сорт	47,8	79,3	8,6	6,2	0	5,3
KCl — ХЧ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — ХЧ	80,1	98,1	1,4	0	0	—
KCl — техн. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — ХЧ	72,2	87,4	3,4	2,9	0	5,1
KCl — техн. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 1 сорт	61,3	78,7	3,9	8,2	0	6,5
KCl — техн. Раствор $MgSO_4$, полученный из долом., отфильтр.	68,6	84,0	6,20	3,8	1,2	3,7
KCl — техн. Раствор $MgSO_4$, полученный из долом., освобожд. от CO_3^{2-} и Ca^{2+}	72,1	86,7	5,2	3,4	0	4,2

амселитры ($N_{общ}=30\%$). Степень использования KCl составляет 98,3% [25].

В производстве сульфата калия методом конверсии сульфата магния и хлорида калия образуется значительное количество конечного раствора, содержащего хлорид магния. При размещении предприятия в нефтеносных районах из отходящих хлормагниевых растворов можно получить дефицитную окись магния известковым способом [26]. Для этого предварительно очищенный от сульфат-иона раствор хлорида магния смешивают с известковым или доломитовым молоком. Образующийся при этом раствор хлорида кальция после карбонизации и отстаивания можно закачивать в неф-

теносные пласты для увеличения их нефтеотдачи вместо используемой в настоящее время свежей речной воды.

Другой путь переработки хлорида магния — это получение из него окиси магния и хлора окислением при 650—700 °С [27]. При возрастающей потребности промышленности в хлоре производство его электролизом растворов поваренной соли приведет к тому, что в народном хозяйстве будет образовываться избыток едкого натра. Использование обоих методов получения хлора позволит избежать производства избыточного едкого натра, а производить вместо него необходимую для народного хозяйства окись магния.

Представляет несомненный интерес разработка способа получения из отходящих растворов безводного хлористого магния для металлургических целей. Использование его вместо карналита значительно улучшило бы технико-экономические показатели предприятий, производящих металлический магний.

Два последних способа переработки растворов хлористого магния целесообразно было бы использовать на предприятиях, размещенных в районах, где отсутствуют нефтеносные пласты. Снабжение предприятия доломитом не будет представлять затруднений, так как залежи его имеются почти во всех областях. Большинство из них в той или иной мере разрабатываются. Месторождения доломитов имеются в Башкирской и Татарской АССР, в Ленинградской, Московской, Ивановской, Пермской и других областях. Таким образом, вовлечение доломита в химическую технологию в качестве сырья позволяет организовать безотходное производство бесхлоридных магниевых и калийных удобрений с одновременным получением дисперсного мела, острый недостаток которого наблюдается в строительстве и в сельском хозяйстве для известкования почвы, равномерно разместить эти заводы по стране, расширить сырьевую базу для производства сульфата калия и соединений магния для металлургии. При этом отпадает необходимость использования серной кислоты для получения сульфатов калия и магния [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов Н. Н. Экономика использования удобрений и гербицидов. — М.: Колос, 1964.

2. Магницкий К. П. — Хим. пром., 1950, № 5, с. 3.

3. Мазаева М. М. — Журнал ВХО им. Менделеева, 1962, т. 7, № 5, с. 546.

4. Хуснутдинов В. А., Милютин А. И., Кузнецов-Фе-

тисов Л. И. — В кн.: Исследования в области неорганической технологии (соли, окислы, кислоты). — Л.: Наука, 1972, с. 271—273.
5. Хуснутдинов В. А., Милютин А. И., Кузнецов-Фетисов Л. И., Беляева А. М. — Известия вузов. Химия и химическая технология, 1973, т. 16, вып. 16, с. 916—918.
6. Милютин А. И., Кузнецов-Фетисов Л. И., Хуснутдинов В. А., Беляева А. М. — Труды казанского инженерно-строительного института, 1967, вып. 8, с. 72—76.
7. Хуснутдинов В. А., Милютин А. И., Кузнецов-Фетисов Л. И. — Труды казанского инженерно-строительного института, 1967, вып. 8, с. 77—82.
8. Хуснутдинов В. А. — В кн.: Сборник аспирантских работ казанского химико-технологического института. Серия химич. наукн. — Казань: изд. КХТИ, 1970, с. 97—108.
9. Там же, с. 109—116.
10. Там же, с. 170—177.
11. Там же, с. 178—185.
12. Хуснутдинов В. А. Тезисы докладов 7-й Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Минск: изд. Днепропетр. хим.-техн. инст., 1970, с. 84—85.
13. Хуснутдинов В. А. — В кн.: Материалы научно-техн. конференции по химии и технологии пром. санитарии минеральных солей и кислот. — Менделеевск (ТАССР), 1970, с. 8—9.
14. Продукция галургических производств. Каталог. — Черкассы: изд. НИИТЭХИМ, 1975, с. 8, 21.
15. Оптовые цены на химическую продукцию. Прейскурант 05—01. — М., 1974.
16. Хуснутдинов В. А. — В кн.: Тезисы докладов 9-й Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Пермь: изд. Пермского политехн. инст., 1974, ч. 1, с. 162.
17. Там же, с. 165—166.
18. Ягнова Л. В. Там же, с. 166—167.
19. Там же, с. 164—165.
20. Pieniazek T. Chem. Stos. 1965, 2A, c. 177—202, 4A, c. 393.
21. Chusnutdinow W. Chem. Stos. 1978, vol. 22, p. 187—191.
22. Ягиева Л. В. — В кн.: Тезисы докладов 8-й Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Одесса: изд. Одесского политехн. инст. 1972, с. 66—67.
23. Кузнецов-Фетисов Л. И. Там же, с. 62—63.
24. Ягнева Л. В. — Известия Вузов. Химия и химическая технология, 1973, т. 16, вып. 10, с. 1540—1542.
25. Хуснутдинов В. А. — В кн.: Тезисы докладов 11-й Всесоюзной научной межвузовской конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Новочеркасск: изд. Новочеркасского политехн. инст., 1978, ч. 1, с. 102.
26. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Т. 1. — Л.: Химия, 1970, с. 791.
27. Михайлов Ф. К. — В кн.: Международный симпозиум социалистических стран по содовой промышленности. — Славянск, 1969, с. 90—106.

УДК 661.634:542.61

С. С. БОГДАНОВА, Э. Н. ЧУЛКОВА,
В. П. ПАНОВ, Л. Я. ТЕРЕЩЕНКО

ОБ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Одним из главных вопросов при проведении экстракционных процессов является поиск условий осуществления экстракции целевого компонента, например, фосфорной кислоты, без соэкстракции примесей [1—4].

В настоящей работе исследовано распределение фтористых соединений, P_2O_5, SO_4^{2-}, MgO, R_2O_3 между водной и органической (100% ТБФ) фазами применительно к экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК), полученной в присутствии избытка серной кислоты, циркулирующей в системе [5]. Ранее нами изучено распределение фосфорной и серной кислот между водной фазой и ТБФ применительно к системе H_3PO_4—H_2SO_4—H_2O, отвечающей по составу жидкой фазе пульпы стадии разложения фосфатного сырья [6].

Для приготовления исходных растворов фосфорной кислоты, содержащей примеси R_2O_3, MgO, использовали сульфаты металлов. Химический анализ составов фаз проводили по методикам [7]. При изучении распределения фтористых соединений использовали дигидратную ЭФК с содержанием фтора 1,6—2,0 мас.% и искусственно приготовленные растворы, в которые вводилась кремнефтористоводородная кислота (табл. 1—2). Исследования проводили при 20—60 °C.

Результаты экспериментов (см. табл. 1) свидетельствуют о малом извлечении примесей MgO и R_2O_3 в органическую фазу при всех исследованных условиях. Если в водной (В) фазе отношение массы P_2O_5 к сумме масс окислов изменяется в изученных условиях от 1,1 до 6,5, то для органической (О) фазы от 15 до 225, т. е. трибутилфосфат извлекает фосфорную кислоту, практически не содержащую солей железа, алюминия, магния.

Фтористые соединения также в незначительной степени экстрагируются из растворов фосфорной кислоты (см. табл. 2). Если массовое отношение P_2O_5 к фтористым сое-

Таблица 1

Результаты исследования экстракции R_2O_3 и MgO из фосфорной кислоты трибутилфосфатом

Состав исходного водного раствора, мас.%					О : В	t, °С	Состав равновесной водной фазы, мас. %					Состав равновесной органической фазы, мас.%				
P_2O_5	SO_4^{2-}	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3			P_2O_5	SO_4^{2-}	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SO_4^{2-}	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3
31,00	22,50	1,60	0,70	1,20	1 : 1	20	28,40	22,40	2,10	0,80	1,50	13,50	6,00	0,02	0,02	0,02
31,00	22,50	1,60	0,70	1,20	2 : 1	20	23,80	23,10	2,60	1,10	2,00	11,70	5,30	0,02	0,03	0,02
31,00	22,50	1,60	0,70	1,20	3 : 1	20	14,5	23,90	3,40	1,30	2,50	10,00	4,60	0,03	0,03	0,02
40,00	18,40	2,20	1,50	1,30	1 : 1	20	33,80	15,50	3,00	1,90	2,00	16,30	2,40	0,03	0,05	0,03
40,00	18,40	2,20	1,50	1,30	2 : 1	20	28,90	18,20	4,30	2,40	2,60	14,10	1,80	0,05	0,06	0,03
40,00	18.40	2,20	1,50	1,30	3 : 1	20	26,80	20,60	5,50	3,20	3,00	12,10	1,50	0,05	0,07	0,03
40,00	18,40	2,20	1,50	1,30	6 : 1	20	17,90	20,50	7,10	4,50	5,20	7,30	1,10	0,06	0,08	0,05
40,70	12,10	2,20	1,80	1,40	2 : 1	60	31,60	12,40	3,70	2,70	2,20	12,30	1,50	0,04	0,04	0,02
31,60	12,40	3,70	2,70	2,20	2 : 1	60	25,10	15,10	5,60	4,10	3,20	10,30	1,90	0,05	0,05	0,03
31,60	12,40	3,70	2,70	2,20	4 : 1	60	28,10	19,40	8,30	4,90	4,80	7,60	1,40	0,09	0,05	0,05
31,60	12,40	3,70	2,70	2,20	6 : 1	60	27,20	17,30	9,00	6,00	5,90	6,10	1,80	0,20	0,12	0,07
30,00	13,90	2,40	1,30	1,40	2,5 : 1	60	21,00	15,20	3,70	1,70	1,70	5,10	0,98	0,03	0,02	0,02
21,00	15,20	3,70	1,70	1,70	8 : 1	60	15,10	19,70	7,30	3,40	3,00	1,70	1,02	0,05	0,04	0,03

динениям в пересчете на фтор в исходных растворах составляло 14—100, то после экстракции в водной фазе оно изменилось до 7—97, а в фазе ТБФ достигло значений 33—500. Это свидетельствует о том, что при экстракционной очистке ЭФК трибутилфосфатом без введения дополнительных реагентов можно уменьшить содержание фтора в кислоте в 2,5—4 раза.

Таблица 2

Экстракция фтор-иона из фосфорной кислоты трибутилфосфатом

Состав исходного водного раствора, мас.%		О : В	Состав равновесной водной фазы, мас.%		Состав равновесной органической фазы, мас.%	
P_2O_5	F		P_2O_5	F	P_2O_5	F
35,00	0,30	2 : 1	29,00	0,30	9,90	0,02
35,00	0,82	2 : 1	29,20	0,84	10,10	0,05
30,00	1,60	1 : 4	29,90	2,06	10,40	0,11
28,00	1,97	1 : 9	26,90	2,23	10,00	0,15
28,00	1,97	1 : 1	23,25	2,65	7,40	0,16
28,00	1,97	3 : 1	20,00	2,78	6,20	0,19

Повышение температуры с 20 до 60 °С приводит к некоторому уменьшению коэффициента распределения железа, практически не влияя на экстракцию алюминия и магния. Последнее позволяет предположить большую экзотермичность экстракции Fe_2O_3.

Сравнение результатов настоящих и ранее проведенных исследований [6] по экстракции H_3PO_4 трибутилфосфатом из растворов H_3PO_4—H_2SO_4—H_2O и H_3PO_4—H_2SO_4—R_2O_3—MgO—H_2O показывает, что в последней системе коэффициент распределения, рассчитанный по общему содержанию P_2O_5, несколько меньше, чем в первой. Например, при концентрации P_2O_5 в равновесной водной фазе 25,10% и концентрации SO_4^{2-} 15,10% коэффициент распределения P_2O_5 в присутствии суммы примесей MgO и R_2O_3 порядка 13% уменьшается в 1,2 раза, что может быть следствием связывания части P_2O_5 в неэкстрагируемые фосфаты. Кроме того, при сравнительно высоких концентрациях SO_4^{2-} [8] в фос-

форнокислотных растворах возможно образование сульфата магния, а следовательно, уменьшается концентрация свободной серной кислоты, оказывающей высаливающее действие на фосфорную кислоту.

Расчет содержания свободных кислот в водной и органической фазе и определенные по этим результатам коэффициенты распределения фосфорной кислоты идентичны со значениями последних в системе H_3PO_4—H_2SO_4—H_2O.

При практическом осуществлении очистки ЭФК важны не только получение чистой кислоты, но и весовой выход P_2O_5 в виде очищенной кислоты, который будет тем больше, чем выше качество исходного сырья. Поскольку полное извлечение P_2O_5 из ЭФК в органическую фазу невозможно, то рафинат стадии экстракции, содержащий основное количество примесей и некоторое количество фосфорной кислоты, может быть переработан на удобрения. В этом случае степень извлечения P_2O_5, а следовательно, и выход P_2O_5 в виде очищенной кислоты, может быть скорректирован с учетом требований к качеству получаемого удобрения.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить возможность получения с помощью органической экстракции H_3PO_4 трибутилфосфатом чистой фосфорной кислоты, а при малом содержании фтора в ЭФК (что достигается в способе получения ЭФК [5]) и обесфторенной кислоты, пригодной для производства кормовых фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 628809 (США). Опубл. в БИ, 1978, № 38.
2. А. с. 596542 (СССР). Опубл. в БИ, 1978, № 9.
3. Зайцев В. А. Очистка ЭФК от фтора и сульфат-иона ТАА. — Хим. пром., 1977, № 3, с. 196.
4. А. с. 494344 (СССР). Опубл. в БИ, 1975, № 45.
5. А. с. 606811 (СССР). Опубл. в БИ, 1978, № 18.
6. Терещенко Л. Я., Баранович З. Н., Богданова С. С. — В кн.: Химия и технология редких элементов. — Апатиты: изд-во Кольского филиала АН СССР, 1976, с. 60—64.
7. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Под редакцией Мойжес И. Б. — Л.: Химия, 1973, с. 11—13, 15—21, 25—27.
8. Шпунт С. Я. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. — М.: Наука, 1976, с. 60—64.

УДК 661.634.2:662.614

Е. В. ИВАНОВ, Р. Ю. ЗИНЮК, И. М. ЦАРЬКОВА

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛУГИДРАТНЫМ МЕТОДОМ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАКУУМ-ИСПАРИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для поддержания температурного режима процесса получения экстракционной фосфорной кислоты в настоящее время широкое применение нашли вакуум-испарительные установки. Другим путем снятия излишнего тепла реакции является увеличение поверхности испарения суспензии в самом экстракторе, создание более высокого разрежения под крышкой экстрактора или увеличения объема отсасываемого воздуха. Проанализируем температурный режим получения экстракционной фосфорной кислоты без применения вакуум-испарительной установки.

Поддержание температурного режима процесса в этом случае происходит за счет испарения воды с поверхности суспензии в экстракторе.

Количество испарившейся влаги X можно рассчитать двумя следующими способами:

1. По формуле для расчета количества испарившейся влаги с поверхности жидкости, омываемой воздухом [1]:

$$X = Fk(0{,}000172 + 0{,}000131v)(P_1 - P_2),\ \text{кг}, \qquad (1)$$

где F — минимальная поверхность испарения при отсутствии перемешивания жидкости (определяется геометрическими размерами аппарата), м^2;

k — коэффициент, учитывающий увеличение поверхности испарения при перемешивании жидкости (для четырехсекционного цилиндрического экстрактора объемом 440 м^3 $k = 1{,}5 \div 2$);

v — скорость газа над поверхностью суспензии, м/с;

P_1, P_2 — парциальные давления паров воды над поверхностью фосфорной кислоты и в объеме отсасываемого газа, Па.

С учетом зависимости парциального давления пара над водными растворами фосфорной кислоты от ее концентрации

и температуры [2], а также соотношения температур суспензии и газа в промышленных экстракторах, формула (1) аппроксимирована нами следующим уравнением:

$$X = Fk(0{,}000172 + 0{,}000131v)(0{,}172C^2 - 0{,}024tC^2 + 23{,}4t - 1721), \text{ кг},$$

где C — концентрация фосфорной кислоты (от 42 до 56% H_3PO_4);

t — средняя температура фосфорнокислотной суспензии сульфата кальция в экстракторе (от 90 до 110 °С).

2. Исходя из теплового и материального балансов экстрактора и фильтра.

При составлении теплового баланса нами были выделены следующие входящие и выходящие тепловые потоки: теплота, вносимая в экстрактор с серной кислотой и апатитом; теплота разбавления серной и фосфорной кислот; теплота реакции; теплота, вносимая промывной водой на фильтр; теплота оборотных первого и второго фильтратов; теплота, уносимая суспензией из экстрактора на фильтр; теплота, уносимая отходящими газами с фильтра; теплота испарения воды в экстракторе; теплота испарения воды на фильтре; теплопотери; теплота, уносимая с продукционной фосфорной кислотой и фосфополугидратом.

Для упрощения вычислений поверхность фильтра была условно разделена на две зоны: зону 1-го фильтрата и зону, которая объединяет со 2-й по 4-ю зоны, существующие на действующих в промышленности карусельных вакуум-фильтрах.

Количеством тепловых потерь в окружающую среду задавались в размере 4% от общей суммы вводимой в экстрактор теплоты.

Ряд зависимостей, необходимый для расчета входных и выходных тепловых потоков, нами описан уравнениями на основании имеющихся в литературе табличных и графических данных: зависимостей давления пара над водными растворами фосфорной кислоты от ее концентрации и температуры [2], влагосодержания влажного воздуха от его влажности и температуры [3], удельной теплоты испарения воды от ее температуры [4], теплоемкости фосфорной кислоты от ее концентрации и температуры [5], теплоемкости полугидрата сульфата кальция от температуры [6], стандартной теплоты образования раствора фосфорной кислоты от ее концентрации

[6], температуры насыщенного водяного пара от его давления [4].

Проведенные на ЭЦВМ М-222 вычисления позволили установить, что при постоянной концентрации вводимой в экстрактор серной кислоты (93% H_2SO_4) масса испаряющейся в нем воды зависит в основном от средней температуры суспензии в экстракторе (t) и нагрузки на систему по апатиту $G_{\text{ап}}$:

$$X = 5192 + 657 G_{\text{ап}} - (51{,}1 + 2{,}74 G_{\text{ап}}) t, \text{ кг.} \qquad (3)$$

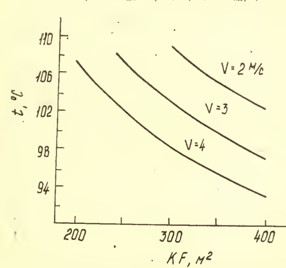


Рис. 1. Зависимость температуры фосфорнокислотной суспензии в экстракторе от поверхности ее испарения K·F и скорости отсасываемого газа

Приравнивая правые части уравнений (2) и (3), после некоторых преобразований получаем

$$Fk = \frac{5192 + 657 G_{\text{ап}} - (51{,}1 + 2{,}74 G_{\text{ап}}) t}{(0{,}000172 + 0{,}000131 v)(0{,}172 C^2 - 0{,}0024 t C^2 + 23{,}4 t - 1721)}, \qquad (4)$$

$$t = \frac{5192 + 657 G_{\text{ап}} + (1{,}317 + v)(0{,}225 - 0{,}225 \cdot 10^{-4} c^2) Fk}{51{,}1 + 2{,}74 G_{\text{ап}} + (1{,}317 + v)(3{,}07 - 7 \cdot 10^{-4} C^2) 10^{-3} Fk}. \qquad (5)$$

Оценим с помощью уравнения (5) возможность поддержания температурного режима процесса без применения вакуум-испарителя, подключенного в схему рециркуляции

фосфорнокислотной суспензии. Из рис. 1 видно, что при постоянных концентрации фосфорной кислоты (50% H_3PO_4) и нагрузке на систему по апатиту (30 т/ч), нормальный температурный режим ($t \leqslant 105$ °C) можно обеспечить при поверхности испарения $(kF) \geqslant 350$ м² и скорости отсасываемого газа $v=2$ м/с, либо при $v=3$ м/с и $kF \geqslant 275$ м².

В четырехсекционном цилиндрическом экстракторе объемом 440 м³, установленном на некоторых заводах химической промышленности, поверхность испарения $F \approx 150$ м², а среднеинтегральная скорость отсасываемого газа $v=1,6$ м/с. Перемешивание суспензии в аппарате в ряде случаев осуществляется четырьмя винтовыми мешалками ($n=130$ об/с), создающими направленный вниз поток. При включении 2-х из 4-х мешалок в обратном направлении, т. е. создании направленного вверх потока суспензии, под крышкой экстрактора образуется большое количество брызг. Это влечет за собой снижение температуры суспензии на 2—3 °C (таблица). Расчеты, проведенные по формуле (4) с использованием

Сопоставление показателей работы экстрактора за периоды с различным направлением вращения винтовых мешалок

Период	Направление потока суспензии от 2-х мешалок	Апатит, т/ч	t_1, °C	t_4, °C	Ж : Т	SO_3, г/0,1 л	H_3PO_4, %	$K_{разл}$.	$K_{отм}$.	$K_{вых}$.
12.VI—16.VI	вверх	28,7	97,6	88,9	1,73	1,43	48	98,3	98,48	96,81
18.VI—22.VI	вниз	29,8	100	94,4	1,61	1,39	48,1	97,67	98,97	96,73

данных таблицы, показывают, что разбрызгивание суспензии 2-мя из 4-х мешалок позволило увеличить поверхность испарения на 132 м² ($k=1,88$). Если все 4 мешалки будут создавать направленный вверх поток суспензии, то общая поверхность испарения воды из суспензии в четырехсекционном цилиндрическом экстракторе объемом 440 м³ может составить около 400 м² ($k=2,66$). Значительного увеличения поверхности испарения можно достигнуть также путем барботирования воздуха через суспензию [7].

На рис. 2 приведена зависимость температуры суспензии в экстракторе от нагрузки на систему по апатиту при постоянной концентрации фосфорной кислоты (50% H_3PO_4) и поверхности испарения ($kF=400$ м²). Из рис. 2 видно, что температура суспензии в экстракторе не превышает 105 °С при $v=2$ м/с вплоть до расхода апатита $G_{ап}=34$ т/ч, а при $v=3$ м/с — до $G_{ап}=44$ т/ч.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что при получении экстракционной фосфорной кислоты полугидрат-

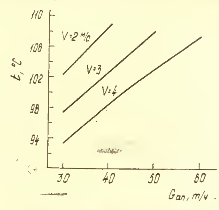


Рис. 2. Зависимость температуры суспензии в экстракторе t от расхода апатита $G_{ап}$ при различных скоростях отсасываемого из экстрактора газа

ным методом использование вакуум-испарительных установок необязательно. Нормальный температурный режим процесса можно поддерживать путем увеличения поверхности испарения суспензии и объема отсасываемых газов. В условиях действующих производств формулы (4) и (5) позволяют рассчитать расход отсасываемого газа, необходимый для поддержания нормального температурного режима процесса экстракции при изменении нагрузки по сырью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ладышенский Р. М. Кондиционирование воздуха. — М.: Госторгиздат, 1962, с. 74.

2. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. В. Суперфосфат. — М.: Госхимиздат, 1958, с. 19.

3. Романков П. Г., Носков Л. Л. Сборник диаграмм. — М.— Л.: Химия, 1966, 24 с.
4. Романков П. Г., Павлов К. Ф., Носков Л. Л. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — Л.: Химия, 1970.
5. Справочник сернокислотчика. — М.: Химия, 1971, 744 с.
6. Slack A. V. Phosphoric Acid. Pt. I, New-York, 1968.
7. Воскресенский С. К., Белых В. А. Охлаждение реакционной пульпы в производстве фосфорной кислоты барботирующим воздухом. — В кн.: Реф. сб. НИУИФа «Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты», вып. 7. — М.: НИИТЭХИМ, 1978, с. 11—13.

УДК 661.632.12; 546.42.01

Н. Г. ВАШКЕВИЧ, Б. Д. ГУЛЛЕР,
М. Е. ПОЗИН

О ПОВЕДЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

Как известно [1—3], в природных фосфатах магматического происхождения (апатитах) содержится значительное количество редкоземельных элементов (РЗЭ) — от 0,8 до 7,7% TR_2O_3. Например, в основном сырье фосфатной промышленности СССР — апатитовом концентрате — среднее содержание TR_2O_3 составляет около 1% [3—5], при этом ионы РЗЭ изоморфно замещают [6] ионы кальция в кристаллической решетке фторапатита.

Имеются данные [7—11] о существенной роли указанных примесей в процессах производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), простого и двойного суперфосфата, о том, что в условиях отвечающих перечисленным процессам, соединения РЗЭ находятся преимущественно в твердой фазе перерабатываемых масс. Однако обобщенных сведений о механизме перехода соединений РЗЭ в твердую фазу в литературе не имеется.

Ниже, на основе выполненных нами исследований растворимости солей церия в фосфорнокислотных растворах разного состава [12] и экспериментальных данных по соосаждению церия с ди- и полугидратом сульфата кальция, обсуждаются возможные пути перехода примесей РЗЭ в твердую фазу при серно- и фосфорнокислотной переработке

природных фосфатов. Отметим, что разложение последних с разрушением кристаллической решетки фторапатита неизбежно сопровождается переходом РЗЭ в жидкую фазу; затем ионы TR^{3+} могут внедряться в кристаллические решетки выделяющихся солей (сульфатов и фосфатов кальция), либо образовывать самостоятельные твердые фазы.

Исследование фазового распределения церия в системе $CaSO_4$—H_3PO_4—H_2O проводили с использованием известной [13] методики — длительного выдерживания кристаллов чистого макрокомпонента в содержащем микропримесь и насыщенном микрокомпонентом растворе. Для проведения опытов были приготовлены два исходных раствора. При получении раствора № 1 навеску гипса (ХЧ) выдерживали в фосфорной кислоте (ХЧ) концентрации 28,5% P_2O_5 в течение 7 суток, фильтрат отделяли и вносили в него двухводный фосфат церия в количестве, примерно отвечающем его растворимости. После повторной фильтрации (еще через 7 суток) был получен раствор, содержащий (мас.%): P_2O_5 — 27,5; $CaSO_4$ — 0,66; Ce_2O_3 — 0,04.

Аналогичным образом был приготовлен раствор № 2 концентрации 46,5% P_2O_5, насыщенный полугидратом сульфата кальция (последний получен перекристаллизацией гипса в азотной кислоте) и содержащий 0,39% $CaSO_4$ и 0,05% Ce_2O_3.

В раствор № 1 вносили навеску гипса, в раствор № 2 — полугидрата, выдерживали суспензии (соотношение Ж : Т = = 10 : 1) в течение 90 суток при комнатной температуре, эпизодически отбирая пробы жидкой и твердой фаз для контроля распределения церия. При выбранных условиях за время наблюдения твердые фазы не претерпевали фазовых превращений.

Как видно из рис. 1 в обоих случаях первоначально наблюдался довольно интенсивный переход церия в твердую фазу — степень осаждения через 14 суток составила 77,5 и 71,5% соответственно для гипса и полугидрата. Микрогранулометрический контроль твердых фаз показал, что вначале имело место заметное уменьшение размеров кристаллов как гипса, так и полугидрата. Отмеченная перекристаллизация твердых фаз объясняет относительно быстрый переход ионов церия в кристаллическую решетку сульфата кальция. В дальнейшем (примерно через 18—20 суток) концентрация церия в твердой фазе начинала постепенно снижаться и по истечении 90 суток содержание церия в жидкой фазе было близким к исходному, а в твердой фазе уменьшалось до

0,05% Ce_2O_3 (для гипса), либо вообще не обнаруживалось (для полугидрата).

Следовательно, в системе $CaSO_4$—H_3PO_4—H_2O переход соединений церия в осадок сульфата кальция является неравновесным процессом, т. е. определяется захватом примеси.

В реальных производственных суспензиях, наряду с фосфорной кислотой, содержатся фосфаты кальция и фтористые соединения, существенно понижающие равновесное содержание церия в жидкой фазе [12]. Нами исследованы твердые фазы (методика опытов обсуждена в [12]), образующиеся в системах Ce_2O_3—P_2O_5—H_2O; Ce_2O_3—CaO—P_2O_5—H_2O и

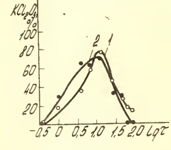


Рис. 1. Зависимость перехода церия в сульфатный осадок от продолжительности выдержки суспензий дигидрата (*1*) и полугидрата (*2*) сульфата кальция

Ce_2O_3—H_2SiF_6—P_2O_5—H_2O при 25 и 90 °C. В качестве исходной донной фазы в опытах использован синтезированный по описанному в литературе [14] способу средний фосфат церия. Идентификацию составов твердых фаз (после их отмывки водой, спиртом и сушки при 60 °C) проводили с помощью химического, ИК-спектроскопического, термогравиметрического и рентгенофазового анализов. По данным последнего рассчитывали параметры элементарных ячеек [15, 16].

Установлено, что в системе Ce_2O_3—P_2O_5—H_2O во всем исследованном диапазоне концентраций P_2O_5 (от 12 до 52%) равновесной твердой фазой является средний фосфат церия, содержащий 3 молекулы кристаллогидратной воды. Образование этой соли согласуется с литературными данными [14, 17—19], подтверждается совпадением основных пиков на рентгенограммах с известными (№ 4—0632 ASTM) сведениями. Параметры элементарной ячейки следующие:

$$a_0 = 8{,}64 \text{ Å}; \quad c_0 = 10{,}48 \text{ Å}.$$

Данные термогравиметрического исследования (дериватограф системы Паулик—Паулик—Эрдеи, скорость нагрева

10 град/мин) подтверждают наличие в твердой фазе трех молекул воды (эндоэффекты при 140 и 300 °С). На кривой ДТА (рис. 2) отмечено также два экзоэффекта (при 450 и 560 °С), соответствующих полиморфному превращению фосфата церия из гексагональной сингонии в моноклинную, а также началу процесса окисления ионов Ce^{3+} в Ce^{4+}. Близкие данные были получены в работе [14] — эндоэффекты при 200 и 340 °С, экзоэффект при 450 °С.

При репульпации фосфата церия в растворах системы $CaO—P_2O_5—H_2O$ (содержание CaO варьировали от 0,1 до 2,5%, содержание P_2O_5 — от 14 до 51%) наблюдалось [12] резкое снижение растворимости соли по сравнению с таковой в фосфорной кислоте. Одновременно обнаружено суще-

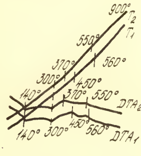


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа исходного среднего фосфата церия и твердой фазы, образующейся в системе $Ce_2O_3—P_2O_5—H_2O$

ственное изменение состава донной фазы — в последней отмечено появление значительных количеств кальция (табл. 1), особенно при содержании 2,5% CaO в исходных растворах.

При этом в исследованных образцах твердых фаз не было обнаружено кислых фосфатов кальция — моно- и дикальцийфосфата. По данным ИК-спектроскопии твердые фазы, образовавшиеся в растворах с малым (0,1—0,5%) исходным содержанием CaO (соответственно образцы № 1, 2, 7, 8, табл. 1) представляли собой средний фосфат церия. При повышении содержания CaO в исходном растворе до 2,5% (образцы № 4, 9, табл. 1) в твердых фазах, наряду со средним фосфатом церия, появляется средний фосфат кальция.

Результаты рентгенофазового анализа образцов № 3 и 10 (табл. 1) показали, что в них находятся два компонента, кристаллизующихся в гексагональной сингонии. Одной из этих фаз является средний фосфат церия, а другой — β-трикальцийфосфат (β-витлокит) — единственная фосфатная соль кальция, кристаллизующаяся в гексагональной сингонии.

Таблица 1

Составы донных фаз в системе Ce_2O_3—CaO—P_2O_5—H_2O

Исходный раствор, содержание, мас.%		Температура, °C	Содержание, мас.%					
			жидкая фаза			твердая фаза		
CaO	P_2O_5		CaO	P_2O_5	Ce_2O_3	CaO	P_2O_5	Ce_2O_3
0,1	30	25	0,1	27,1	0,02	0,1	23,4	56,6
0,1	45		0,1	45,3	0,39	0,1	23,4	58,3
2,5	15		1,2	13,4	—	17,4	25,9	28,6
2,5	25		1,2	25,8	0,04	18,6	23,3	39,4
2,5	30		1,1	29,5	0,035	16,7	25,6	26,2
0,1	30	90	0,1	29,2	0,04	—	24,8	38,5
0,5	45		0,5	42,0	0,06	2,5	30,6	62,9
2,5	45		1,8	43,1	0,04	17,9	27,7	35,2
2,5	50		1,8	48,2	0,04	14,8	24,7	32,4
2,5	50		1,9	51,7	0,04	17,1	17,8	26,7

Образование трикальцийфосфата в сильнокислой среде в виде самостоятельной фазы маловероятно — эта соль легко разлагается в минеральных кислотах [20]. Можно предположить, что в данном случае образуется твердый раствор типа: фосфат церия—β-витлокит. В [21] применительно к образованию силикатных твердых растворов, отмечено, что изоморфное замещение ионов кальция ионами церия происходит по схеме

$$Ca^{2+} + \square^{+} \rightarrow Ce^{3+},$$

т. е. с получением структуры с дефектами кристаллической решетки и, как следствие этого, должно происходить изменение параметров элементарных ячеек исходных соединений. Нами, по известной методике [15, 16] на основании уравнения $\sin^2\Theta_{hkl}=0{,}0096(h^2+hk+k^2)+0{,}0270l^2$ проиндицированы линии рентгенограмм, не совпадающие с линиями фосфата церия. В результате были получены параметры a_0 и c_0 элементарных ячеек для фосфата церия и β-витлокита в исследованных образцах. Эти величины составили соответственно: 7,01; 8,44 Å и 9,03; 4,52 Å (по сравнению с 8,64; 10,48 Å и 10,32; 3,70 Å для чистых солей). Наблюдаемое изменение параметров элементарной ячейки подтверждает образование

твердого раствора. Учитывая то, что трикальцийфосфат не является устойчивой фазой в растворах фосфорной кислоты при исследованных условиях, можно говорить, вероятно, о приспособлении структуры выделяющегося фосфата кальция к структуре фосфата церия (изодиморфизме).

Об образовании твердых растворов можно судить [21] по изменению пиков на кривых ДТА. В исследованной нами системе эта задача облегчается тем, что β-витлокит устойчив до 1000—1100 °C [22], т. е. на кривой ДТА в случае образования твердых растворов возможно смещение пиков только фосфата церия.

По данным термогравиметрического анализа (рис. 3) для образцов соответственно № 5, 11 (табл. 1) зафиксированы эндоэффекты с минимумами при 120—130 и 220—230 °C и экзоэффект к максимуму при 450 °C (сравн. с рис. 2). Отличия действительно имеют место. Незначительный эндоэффект с минимумом при 790—800 °C отвечает, по-видимому, полному распаду твердого раствора вследствие полиморфного перехода фосфата церия и завершения окисления Ce^{3+} в Ce^{4+}.

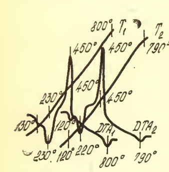


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа твердых фаз, образующихся в системе Ce_2O_3—CaO—P_2O_5—H_2O

В твердой фазе системы Ce_2O_3—H_2SiF_6—P_2O_5—H_2O по данным химического анализа (табл. 2) содержатся как фосфат, так и фторид церия. Образование последнего при взаимодействии растворов солей редкоземельных элементов (церия, лантана и др.) как с плавиковой, так и с кремнефтористоводородной кислотами описано в литературе [23] и подтверждено данными проведенных нами предварительных экспериментов.

Учитывая меньшую, по сравнению с фосфатом церия, растворимость фторида церия можно предположить, что при исследованных соотношениях исходных реагентов наличие фосфата церия в донной фазе обусловлено кинетическими факторами и шламованием частиц внесенной соли малорастворимыми фторидными соединениями.

Результаты ИК-спектроскопического исследования образцов твердых фаз (№ 3, 5, 7, 9, табл. 2), кристаллизующихся

Таблица 2

Составы жидкой и твердой фаз в системе Ce_2O_3—H_2SiF_6—P_2O_5—H_2O

Исходный раствор, содержание, мас., %: P_2O_5	F	мольное отношение F/Ce	Температура, °C	Содержание, мас.%: жидкая фаза: P_2O_5	Ce_2O_3	F	твердая фаза: P_2O_5	Ce_2O_3	F	Степень конверсии фосфата во фторид церия, %
15	1	4,2	25	14,6	0,02	0,8	14,4	44,5	1,9	12,3
45	1	4,2		45,0	0,06	0,7	19,0	43,0	1,5	8,7
15	3	12,3		14,1	0,02	2,7	14,7	43,2	11,5	74,0
30	3	12,3		34,1	0,03	2,3	18,9	48,8	8,1	47,8
15	1	4,2	90	16,5	0,02	0,7	16,7	47,6	1,2	7,3
30	1	4,2		33,5	0,02	0,6	18,0	39,0	1,0	7,4
45	1	4,2		45,6	0,03	0,8	18,8	45,1	1,3	8,1
50	1	4,2		47,2	0,04	0,6	18,3	45,2	1,2	7,7
45	3	12,3		44,5	0,06	1,3	19,9	57,2	13,9	69,8

в системе Ce_2O_3—H_2SiF_6—P_2O_5—H_2O, подтвердили наличие в них среднего фосфата церия и фторида церия.

По данным термогравиметрического анализа образцов № 4, 6, 8 табл. 2 нами определены эндо- и экзоэффекты с экстремумами, отвечающими удалению кристаллогидратной воды фосфата (160, 200 °C) и фторида церия (270 °C); реакции образования оксифторида церия (CeOF — 330—340 °C), полиморфному переходу фосфата церия в моноклинную сингонию (370—400 °C).

Наиболее точное представление о структуре кристаллизующихся твердых фаз в системе Ce_2O_3—H_2SiF_6—P_2O_5—H_2O дает рентгенофазовый анализ, свидетельствующий об образовании двух самостоятельных твердых фаз гексагональной сингонии — фосфата и фторида церия. Дополнительным подтверждением этого является неизменность параметров элементарных ячеек указанных солей, вычисленных на основании данных рентгенофазового анализа (a_0=8,66 и 9,67 Å; c_0=10,46 и 10,87 Å соответственно для фосфата и фторида церия).

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что при производстве экстракционной фосфорной кислоты переход соединений РЗЭ в твердую фазу обусловлен прежде всего захватом примеси в кристаллическую решетку сульфата кальция. При получении простого и двойного суперфосфата на основе апатитового концентрата, когда жидкие фазы производственных масс насыщены фосфатами кальция, преимущественными формами соединений РЗЭ являются твердые растворы фосфатов кальция и РЗЭ, а также фторидные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова М. И., Мелеитьев Б. Н. — ДАН СССР, 1939, 25, № 2, с. 121.
2. Еськова Е. М. — В ки.: Тр. ии-та мииералогии, геохимии и крист. химии редк. эл-тов АН СССР, 1959, вып. 3, с. 69.
3. Позин М. Е. Техиология мииеральиых солей. Т. 2. — Л.: Химия, 1974, 1556 с.
4. Mikulski T. II Symposium Pierwiastki rzadkie i metalurgia chemiczna, Czesc III, Wroclaw, 1973.
5. Puszkiewicz A., Pilecki M., Klimek M. — Przem. chem., 1968, 47, № 4, p. 195.
6. Ефремов А. Е. — В ки.: Мииералогия пегматитов и гидротермалитов щелочиых массивов. — М.: Наука, 1967, с. 150.
7. Glabisz U., Gabriel H. — Przem. chem., 1974, 53, № 6, p. 350.
8. Dankiewicz J., Kijkowska R., Pawlowska D., Fiertak S. — Przem. chem., 1976, 55, № 3, p. 141.
9. Masasi M., Jumpei A. — Gips and Lime, 1973, 11—3, p. 71.
10. Горбуиова В. В. Автореф. дис. иа соиск. учеи. степени каид. техи. иаук. Л., 1976, 24 с. (ЛТИ им. Леисовета).
11. Костаияи А. К. Автореф. дис. иа соиск. учеи. степени каид. техи. иаук. Л., 1978, 25 с (ЛТИ им. Ленсовета).
12. Вашкевич Н. Г., Гуллер Б. Д., Позии М. Е. — Растворимость фосфата церия в фосфориокислотиых растворах разиого состава. Деп. № 2984—79, ВИНИТИ, 1979.
13. Хамский Е. В. — В ки.: Кристаллизация в химической промышлеиности. — М.: Химия, 1979, 103 с.
14. Свешников В. Н., Гиизбург В. Л. — ЖНХ, 1962, № 5, с. 1169.
15. Липсои Г., Стипл Г. — В ки.: Интерпретация порошковых реитгеиограмм. — М.: Мир, 1972, с. 384.
16. Недома И. — В ки.: Расшифровка реитгеиограмм порошков. — М.: Металлургия, 1975, с. 423.
17. Ульяиов А. Н., Казакова Т. И., Румяицева Е. Я. — Изв. АН СССР. Отд. хим. иаук, 1962, с. 1910.
18. Ульяиов А. Н., Казакова Т. И. — Изв. АН СССР. Отд. хим. иаук, 1963, № 3, с. 393.
19. Ульяиов А. Н., Казакова Т. И. — Изв. АН СССР. Отд. хим. иаук, № 7, с. 1157.

20. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. — В кн.: Суперфосфат. Физико-химические основы производства. — М.: Госхимиздат, 1958, с. 272.
21. Бойкова А. И. — В кн.: Твердые растворы цементных минералов. — Л.: Наука, 1974, 100 с.
22. Jarcho M., Salsbury R. L., Thomas M. B., Doremus R. H. — J. Mater. Sci., 1979, т. 14, № 1, p. 142.
23. Серебренников В. В., Алексеенко Л. А. — В кн.: Курс химии редкоземельных элементов. — Томск: изд. Томского Государственного Университета, 1963, 469 с.

УДК 661.634.542.65

Л. Г. ИВАНЧЕНКО, Б. Д. ГУЛЛЕР,
Р. Ю. ЗИНЮК, Т. Н. БИРЮКОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ФОСФОРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Известно [1—3], что в условиях получения экстракционной фосфорной кислоты (температура 70—105 °С, концентрация жидкой фазы 25—45% P_2O_5) выделяющиеся в твердую фазу при обработке фосфатного сырья серной кислотой кристаллогидраты сульфата кальция метастабильны, а равновесной формой является безводная соль (ангидрит). Превращения ди- и полугидрата сульфата кальция в ангидрит при указанных условиях протекают очень медленно [2, 4, 5]. В отличие от этого фазовые взаимопереходы кристаллогидратов могут быть осуществлены с относительно высокой скоростью, что нашло практическое применение в так называемых комбинированных схемах производства фосфорной кислоты [3, 6], по которым с целью интенсификации процесса и повышения степени использования сырья специально перекристаллизовывают первоначально выделившуюся форму сульфата кальция.

Установлено существенное влияние некоторых примесей фосфатного сырья, например, соединений редкоземельных элементов [7], магния [8], алюминия и фтора [9] на скорость оводнения полугидрата и дегидратации гипса. Однако имеющиеся данные не охватывают возможного диапазона

изменений состава низкокачественного сырья (например, фосфоритов Каратау), не приводится также сведений о фильтрующих свойствах и составе образующихся фаз.

Нами изучено влияние добавок окиси магния ($0{,}04 \leqslant MgO/P_2O_5 \leqslant 0{,}25$), гидроокисей алюминия и железа ($0{,}04 \leqslant R_2O_3/P_2O_5 \leqslant 0{,}1$), серной и кремнефтористоводородной кислот на процессы гидратации полугидрата при 60 °С и дегидратации гипса при 105 °С в фосфорнокислотных растворах концентрации 15 и 25% P_2O_5. В опытах оценивали изменение длительности фазовых превращений (с помощью микрогранулометрических наблюдений и анализа осадка на содержание кристаллизационной влаги), фильтрующих свойств образующихся твердых фаз (путем контрольной фильтрации при остаточном давлении 0,046 МПа навески суспензии на фильтре Шотта с пористостью 100) и содержание в них водонерастворимых («захваченных») фосфатных соединений.

В качестве исходных донных фаз использовали гипс квалификации ХЧ и полугидрат сульфата кальция, полученный перекристаллизацией гипса в 50%-ном растворе азотной кислоты при 90 °С [7]. Растворы требуемого состава готовили на основе реактивной фосфорной кислоты квалификации Ч, в которую вводили гидроокиси алюминия и железа, окись магния, кремнефтористоводородную кислоту (1,5% в пересчете на фтор) и серную (1,8—3% SO_4^{2-}) кислоту. Исходное массовое отношение кислоты к кристаллогидрату составляло 5 : 1.

Установлено (табл. 1), что добавка окиси магния способствует замедлению обоих исследованных фазовых превращений. При этом степень замедления возрастает по мере приближения концентрации фосфорной кислоты к условиям одинаковой стабильности исходной и образующейся фаз. Так, в растворах концентрации 25% P_2O_5 при 105 °С дегидратация гипса завершалась в течение 1 ч в отсутствие магния и за 3 ч при содержании 6,25% MgO (степень нейтрализации первого водородного иона H_3PO_4 ~72%). В растворах концентрации 15% P_2O_5 при том же отношении MgO/P_2O_5 в течение 10 ч гипс вообще не претерпевал изменений (без добавления MgO — за 4 ч имела место полная дегидратация). Аналогично, гидратация полугидрата в растворах концентрации 15% P_2O_5 практически полностью завершалась за 3,5 ч даже при высоких отношениях MgO/P_2O_5; в растворах концентрации 25% P_2O_5 уже при введении 3%

Таблица 1

Влияние добавок окиси магния на фазовые взаимопревращения кристаллогидратов сульфата кальция

Исходный раствор			Длительность превращения, ч	Твердая фаза в конце опыта				Производительность фильтрации, т/м$^2\cdot$ч
содержание, мас. %		массовое отношение $\frac{MgO}{P_2O_5}$		наименование	содержание P_2O_5 захв. мас. %	размеры кристаллов, мкм		
P_2O_5	SO_4^{2-}					длина	ширина	
Дегидратация гипса при 105 °C								
25	3,0	0	1	ПГ	0,15	300—800	4—16	15,5
	3,0	0,04	1	ПГ	0,20	300—820	12—16	24
	3,0	0,08	1	ПГ	0,30	300—820	12—16	24
	3,0	0,12	1,2	ПГ	0,52	240—640	4—16	20
	3,0	0,20	2,5	ПГ	1,0	160—480	4—12	—
	3,0	0,25	3,0	ПГ	2,0	160—400	4—10	13
15	1,8	0	4	ПГ	0,11	400—800	4—8	13
	1,8	0,04	4	ПГ	0,10	480—800	4—10	30
	1,8	0,08	4	ПГ	0,10	480—800	4—16	31
	1,8	0,12	6	ПГ	0,21	200—400	6—8	11
	1,8	0,20	>10	Г	—	—	—	—
	0,25	0,25	>10	Г	—	—	—	—
Гидратация полугидрита при 60 °C								
25	0	0	6,5	Г	0,5	500—600	14—16	2,5
	0	0,12	>6	ПГ	—	—	—	—
	0	0,20	>6	ПГ	—	—	—	—
	3,0	0	3	Г	0	600—700	16—24	3,0
	3,0	0,12	6	Г	0,5	320—340	16—18	2,2
	3,0	0,20	>6	ПГ	—	—	—	—
15	0	0	3,5	Г	0,6	320—360	12—14	7,2
	0	0,12	3,5	Г	1,2	300—320	10—12	4,7
	0	0,20	3,5	Г	1,5	200—240	8—10	0,3
	1,8	0	0,75	Г	0,4	340—360	14—16	8,7
	1,8	0,12	2,5	Г	0,7	320—340	12—14	7,6
	1,8	0,20	3,0	Г	1,0	240—260	8—10	0,7

MgO (степень нейтрализации ~42%) имело место резкое замедление оводнения; при больших содержаниях MgO фазовое превращение не происходило в течение 6 ч.

На рис. 1 сопоставлены зависимости длительности индукционных периодов (время от момента загрузки до появления первых кристаллов новой фазы) и суммарного времени дегидратации гипса от содержания MgO в исходном растворе. Симбатность кривых 1,1′ и 2,2′ свидетельствует о том, что увеличение длительности фазовых переходов прежде всего обусловлено изменением скрытого периода превращения —

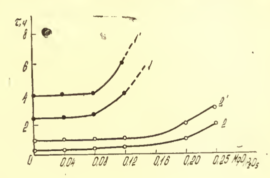


Рис. 1. Влияние примеси магния на длительность индукционного периода (*1*, *2*) и суммарного времени дегидратации (*1′*, *2′*) в растворах концентрации 15 (*1*, *1′*) и 25% P_2O_5 (*2*, *2′*)

это свидетельствует о снижении скорости образования центров кристаллизации. Отметим также, что добавки окиси магния замедляют как дегидратацию, так и оводнение. Следовательно, высказанное в работе [8] предположение, объясняющее замедляющее влияние MgO только повышением давления паров воды над раствором, не может быть признано удовлетворительным.

Еще одним доказательством, усиливающим высказанное сомнение, является следующее. Существенное ускорение гидратации полугидрата нами отмечено в присутствии серной кислоты. Например, наличие 3 и 1,8% H_2SO_4 в растворах концентрации соответственно 25 и 15% P_2O_5 приводит к увеличению скорости перехода ~в 2,2 и 4,1 раза (см. табл. 1). В магнийсодержащих растворах ускоряющее действие H_2SO_4 также проявляется, особенно при концентрации 15% P_2O_5

(см. табл. 1, рис. 2). Между тем известно, что добавки H_2SO_4 [10] в растворы фосфорной кислоты снижают давление водяного пара. Следовательно, и в этом случае наблюдаемые явления не могут быть объяснены на основе анализа особенностей уменьшения активности воды в системе.

Добавки кремнефтористоводородной кислоты несколько ускоряли исследованные превращения (в большей степени дегидратацию гипса), а введение соединений алюминия и железа способствовало ускорению оводнения полугидрата в ~1,2—1,5 раза, но в ~2 раза замедляло дегидратацию (табл. 2). Наиболее резкое торможение фазовых превраще-

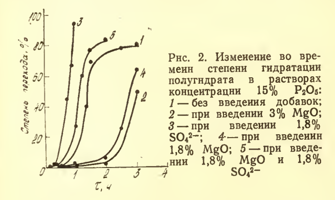


Рис. 2. Изменение во времени степени гидратации полугидрата в растворах концентрации 15% P_2O_5: *1* — без введения добавок; *2* — при введении 3% MgO; *3* — при введении 1,8% SO_4^{2-}; *4* — при введении 1,8% MgO; *5* — при введении 1,8% MgO и 1,8% SO_4^{2-}

ний имело место при наличии в исходных растворах одновременно соединений алюминия и фтора — в этих случаях в течение 6—8 ч суспензии не претерпевали изменений. Последнее обстоятельство по всей видимости объясняется образованием в растворе фторкомплексов AlF_n^{3-n}, которые, сорбируясь на активных центрах поверхности исходной фазы, препятствуют ее растворению.

Резкое замедление фазовых взаимопревращений кристаллогидратов в растворах определенного состава не позволяет для соответствующих случаев оценить изменение фильтрующих свойств образующихся фаз. Поэтому ниже анализируются данные для тех опытов, когда конверсия протекала полностью или хотя бы частично.

Как видно из табл. 1, при увеличении содержания MgO в растворе концентрации 15% P_2O_5 фильтрующие свойства образующихся осадков гипса ухудшались в 10—20 раз — производительность фильтрации по сухому неотмытому осад-

Таблица 2

Влияние примесей магния, полуторных окислов и фтора на кристаллизацию полугидрата и дигидрата сульфата кальция в растворах концентрации 25% P_2O_5 при 60 и 105 °C

Исходный раствор					Длительность превращения, ч	Твердая фаза в конце опыта				Производительность фильтрации, т/м²·ч
содержание, мас. %		массовые отношения				наименование	содержание P_2O_5 захв. мас. %	размеры кристаллов, мкм		
SO_4^{2-}	F	$\frac{MgO}{P_2O_5}$	$\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$	$\frac{Al_2O_3}{P_2O_5}$				длина	ширина	
Дегидратация гипса при 105 °C										
3	1,5	0	0	0	0,5	ПГ	0,20	240—320	6—8	6,7
3	1,5	0,25	0	0	1,2	ПГ	0,82	240—320	4—6	6,3
3	0	0	0,04	0,04	2	ПГ	0,10	320—480	16—18	0,85
3	1,5	0	0,04	0,04	>8	Г	—	—	—	—
3	1,5	0	0,04	0	2	ПГ	—	640—800	16—24	—
3	1,5	0	0	0,04	>8	Г	—	—	—	—
3	1,5	0,08	0,04	0,04	>8	Г	—	—	—	—
Гидратация полугидрата при 60 °C										
0	0	0	0.1	0	4	Г	0,7	160—200	12—14	2,0
0	0	0	0	0,1	5	Г	0,8	300—320	14—16	2,2
0	0	0,12	0	0,1	>6	ПГ	—	—	—	—
0	1,5	0	0	0	>6	ПГ+Г	—	—	—	—
0	1,5	0,12	0	0	>6	ПГ	—	—	—	—
0	1,5	0,20	0	0	>6	ПГ	—	—	—	—
0	1,5	0,12	0	0,1	>6	ПГ	—	—	—	—
3	1,5	0,12	0	0,1	4	Г	0,4	160—200	8—10	1,3
3	1,5	0,12	0	0,1	>6	ПГ	—	—	—	—

ку ($П_т$) уменьшалась от 7,2—8,7 до 0,34—0,7 т/м²·ч. Такое изменение фильтрующих свойств при высоких отношениях MgO/P_2O_5 обусловлено заметным уменьшением размеров выделяющихся кристаллов гипса (см. табл. 1) очевидно вследствие повышения вязкости раствора. В отличие от этого при дегидратации гипса в растворах с отношением MgO/P_2O_5, равном 0,12, производительность фильтрации полугидратного осадка примерно та же, что и в отсутствие добавки окиси магния (соответственно 15,5 и 20; 11,2 и 13 т/м²·ч при концентрациях жидкой фазы 15 и 25% P_2O_5). Размеры выделяющихся кристаллов полугидрата сульфата кальция (см. табл. 1) в указанных случаях также близки. Отметим, что при кристаллизации полугидрата в растворах с массовым отношением MgO/P_2O_5, равным 0,04—0,08, выделяются осадки с наилучшими фильтрующими свойствами ($П_т \sim 24$ и 30—31 т/м²·ч, т. е. в 2—2,5 раза выше, чем в опытах с использованием чистых растворов фосфорной кислоты).

Добавка гидроокисей алюминия и железа большей частью оказывала незначительное влияние на фильтрующие свойства дигидрата сульфата кальция. Величина $П_т$ для осадков, выделенных из растворов концентрации 25% P_2O_5, содержащих 2,5% Fe_2O_3 и 2,5% Al_2O_3, составила 2,0 и 2,2 т/м²·ч по сравнению с 2,5 т/м²·ч для базового опыта (см. табл. 2). Напротив, при выделении полугидрата из раствора аналогичного состава отмечено резкое снижение производительности фильтрации от 15,5 до 0,85 т/м²·ч. Такое резкое ухудшение фильтрующих свойств не соответствует изменению гранулометрических характеристик кристаллов — их длина и ширина составляли 320—480 и 16—18 мкм. Очевидно в данном случае снижение величины $П_т$ обусловлено уменьшением растворимости фосфатов железа и алюминия с повышением температуры [11], выделением мелких кристаллов, забивающих поры фильтра и препятствующих отделению основной массы твердой фазы. Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что в целом фильтрующие свойства полугидрата значительно лучше, чем таковые для гипса.

«Захват» фосфатных соединений в сульфатный осадок при кристаллизации гипса и полугидрата в одинаковых концентрационных условиях также существенно различается. Так, при концентрации исходных растворов 15% P_2O_5 содержание водонерастворимой P_2O_5 в гипсе по мере увеличения отношения MgO/P_2O_5 от 0 до 0,12 возрастало от 0,4 до 0,7%, в полугидрате — от 0,1 до 0,2, табл. 1. Как видно из

табл. 1, 2, степень соосаждения фосфатных соединений с сульфатом кальция возрастает в присутствии нейтрализующих добавок (окись магния и гидроокись железа и алюминия) и существенно снижается при наличии в растворе кремнефтористоводородной и серной кислот. В целом содержание «захваченной» P_2O_5 в кристаллах дигидрата сульфата кальция, образующихся при оводнении полугидрата, не превышало 2%, что значительно ниже, чем при осаждении гипса путем разложения монокальцийфосфата серной кислотой в аналогичных растворах [12], когда оно достигало 6—10%.

Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что при переработке бедного фосфатного сырья освоение комбинированного режима эксплуатации перспективно и открывает определенные возможности для снижения потерь фосфата, особенно при высоких содержаниях в нем примесей магния и полуторных окислов. Уменьшение отрицательного влияния последних на длительность конверсии, фильтрующие свойства осадка и потери P_2O_5 возможно за счет снижения концентрации жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е. Технология мниеральных солей. Т. 2. — Л.: Химия, 1974, 1556 с.

2. Таперова А. А., Шульгнна М. Н. — ЖПХ, 1950, № 23, с. 32; там же, 1945, № 18, с. 521.

3. Копылев Б. А. Технологня экстракциоиной фосфориой кислоты. — Л.: Химия, 1972, 310 с.

4. Лаптев В. М. Автореф. дис. на сонск. учеи. степенн канд. хим. наук. — Л., 1973 (ЛТИ им. Ленсовета).

5. Костанян А. К., Гуллер Б. Д., Знню к Р. Ю., Позин М. Е. — Исследованне кристаллизации аигндрнта в фосфориокислотных растворах. — Арм. хим. журн., № 5, 1978, с. 320.

6. Process Technologies for Phosphate Fertilizers, UNIDO, Development and Transfer of Technology. Series N 8, United Nations. N-Y, 1978, 1—50.

7. Горбунова В. В. Автореф. дис. на сонск. учен. степеии канд. техи. иаук. Л., 1976, 24 с. (ЛТИ нм. Ленсовета).

8. Козлова Т. Г. Автореф. дис. иа соиск. учеи. степеии каид. техн. наук. Л., 1974, 25 с. (ЛТИ им. Леисовета).

9. Загвозднна В. Н., Савинкова Е. И., Гашкова В. И., Гриневич А. В. — Влияиие примесей на стабильность α-полугидрата сульфата кальция. Деп. № 1584/78, ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 1978.

10. Зиню к Р. Ю., Ждаиова М. В., Позии М. Е., Копылев Б. А. — В кн.: Новые исследования по технологин миерольных удобрений. — Л.: Химия, 1970, с. 192.

11. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. — Суперфосфат. Физико-химические основы производства. — М.: ГХИ, 1958, 272 с.

12. Иванченко Л. Г., Гуллер Б. Д., Знюк Р. Ю., Балыков А. Г. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, с. 3—15.

УДК 661.634

Р. Ю. ЗИНЮК, М. А. ШАПКИН,
Т. И. ФОМИЧЕВА, О. В. ЕРЫГИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТРЕХОКИСИ СЕРЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Известно [1], что полифосфорную кислоту (ПФК), содержащую 70—75% P_2O_5, можно получить упариванием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), к которой добавляют концентрированную серную кислоту (до содержания 6—10% H_2SO_4), являющуюся сравнительно сильным дегидратирующим агентом. Такая кислота обладает меньшей коррозионной активностью [1], чем чистая ПФК, содержит большее количество полиформ [2], обладает меньшей вязкостью [3]. Последнее упрощает ее транспортировку.

Проведенные нами расчеты показывают, что термодинамически более выгодным является применение в качестве концентрирующего агента для удаления части воды при производстве ПФК трехокиси серы, так как разность теплот образования SO_3 и H_2SO_4 весьма велика и составляет 99,47 ккал/моль [4]. В то же время теплота смешения H_2SO_4 с концентрированными растворами фосфорной кислоты составляет лишь 3,5—8,3 ккал/моль. В связи с этим было поставлено исследование возможности упарки ЭФК путем добавления к фосфорной кислоте серного ангидрида, являющегося более сильным дегидратирующим агентом, чем серная кислота. С целью определения эффективности использования газовой смеси после контактных аппаратов типовых сернокислотных систем для концентрирования фосфорной кислоты был проведен ряд опытов по поглощению серного ангидрида термической фосфорной кислотой различной концентрации.

При исследовании применяли трехокись серы, полученную на лабораторной установке в контактном аппарате с не-

подвижным слоем ванадиевого катализатора. После выхода из контактной печи газовую смесь (7% SO_3) пропускали через растворы фосфорной кислоты различной концентрации (55—76% P_2O_5), помещенные в стеклянные поглотители или сосуды Дьюара. Содержание SO_3 пересчитывали в условную форму SO_4^{2-}. Время подачи газа составляло 1—2 часа. Необходимо отметить, что в задачу исследования не входило достижение оптимальных показателей поглощения SO_3.

Как следует из данных табл. 1, обработка растворов серным ангидридом позволяет полностью удалить из них в газовую фазу свободную воду. Содержание суммы кислот составляет 100—110%, а температура смеси достигает 120—

Таблица 1

Упаривание растворов фосфорной кислоты при поглощеиии трехокиси серы в сосуде Дьюара

Состав исходной кислоты, %			Начальная температура кислоты	Продолжительность опыта, мин	Состав конечной смеси, %			H_3PO_4+ +H_2SO_4, %	Температура смеси, °C
P_2O_5	H_3PO_4	SO_4^{2-}			P_2O_5	H_3PO_4	SO_4^{2-}		
65,0	89,8	—	90	120	63,9	88,2	11,3	99,7	142
65	89,8	—	100	105	65,9	91,0	8,4	99,6	146
71,7	99,0	—	109	90	66,7	92,0	12,2	104,4	152
76,1	105,0	—	72	90	64,9	89,7	20,6	110,7	140
65,7	90,7	1,5	104	60	69,0	95,2	5,6	100,9	132,5
71,0	97,8	1,7	97	90	69,8	96,4	7,2	103,7	123

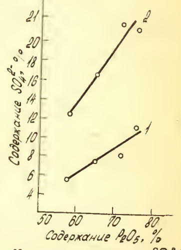
Таблица 2

Состав смесей фосфорной и серной кислот, полученных при поглощении серного ангидрида

Общее содержание P_2O_5, %	Формы P_2O_5, отн. %			
	орто-	пиро-	триполи-	тетраполи-
63,9	95	5	—	—
65,9	90	10	—	—
66,7	45	50	5	—
64,9	40	45	10	5
9,0	97	3	—	—
69,8	70	30	—	—

150 °C, повышаясь на 25—70 °C. При увеличении количества серной кислоты содержание полиформ в растворе повышается (табл. 2). Так, при концентрации SO_4^{2} — 6—11% в смеси кислот, содержащей 64—70% P_2O_5, наряду с ортоформой присутствует группа $P_2O_7^{4-}$; увеличение уровня SO_4^{2-} до 12% приводит к появлению триполиформы ($P_3O_{10}^{5-}$). Тетраполиформа ($P_4O_{12}^{6-}$) наблюдается при концентрации SO_4^{2-}, равной 20% и более.

Найдена зависимость содержания серной кислоты в конечной смеси от концентрации фосфорной кислоты при температуре 25 °C (рисунок). Увеличение количества поглощаемой трехокиси серы с ростом концентрации P_2O_5 в растворе может быть объяснено образованием в концентрированных системах полиформ, сопровождающимся повышением уровня свободной воды в растворе. Последнее обусловливает более полную адсорбцию трехокиси серы из газовой фазы.



Изменение содержания SO_4^{2-} в смеси кислот при поглощении трехокиси серы фосфорной кислотой. Продолжительность опыта: *1* — 1 ч; *2* — 2 ч

Опыты по исследованию взаимодействия фосфорной кислоты с серным ангидридом сопровождались образованием тумана серной кислоты, уносимого сгазовоздушной смесью. Самое сильное туманообразование наблюдалось над сравнительно разбавленными растворами фосфорных кислот концентрации 58—65% P_2O_5. Это объясняется тем, что взаимодействие фосфорных кислот этих концентраций с серным ангидридом приводит к удалению наибольшего количества воды и неполному поглощению SO_3 растворами. Над фосфорной кислотой концентрации 71,7% P_2C_5 туман появляется только в начальный момент опыта. Над кислотой более высокой концентрации 76,1% P_2O_5 туманообразования не наблюдалось.

Эксперименты и технологические расчеты, проведенные с использованием термохимических характеристик концентрированной фосфорной кислоты [5], позволили предложить схему получения полифосфорной кислоты с применением сер-

ного ангидрида. Один из ее вариантов заключается в том, что исходная фосфорная кислота концентрации 35% P_2O_5 поступает в трехкорпусную вакуум-выпарную установку, обогреваемую паром с давлением 2 мПА. Через полученную концентрированную ($\sim$60% P_2O_5) кислоту пропускают газовую смесь, взятую непосредственно после контактных аппаратов сернокислотного производства. При этом на каждый килограмм внесенной SO_3 упаривается 1,4—1,6 кг воды. Образующаяся кислота содержит 65% P_2O_5, 12% SO_3 и может быть применена для производства минеральных удобрений, например, полифосфатов аммония. Получаемое удобрение хорошо сбалансировано по содержанию полезных (азот и фосфор) компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копылев Б. А. Технология экстракцноииой фосфорной кнслоты. — Л.: Хнмня, 1972, 312 с.
2. Мальцева И. А. Автореф. днс. на соиск. учеи. степеин канд. техи. иаук. М., 1965, 23 с. (Московский химико-техиологнческнй ннститут им. Д. И. Меиделеева).
3. Мочалова Н. А. Автореф. дис. иа сонск. учеи. степеии каид. техи. наук. Л., 1972, 25 с. (ЛТИ им. Леисовета).
4. Справочиик физико-химических величин. Под ред. Мищеико К. П. и Равделя А. А. — Л.: Химия, 1967.
5. Фомичева Т. И. Автореф. дис. иа соиск. учеи. степеии каид. техи. иаук. — Л.: 1979, 20 с. (ЛТИ нм. Леисовета).

УДК 631.885.002

ИБО МУХАМЕД, И. М. КАГАНСКИЙ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

В Сирийской Арабской Республике разработано и осуществлено производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и двойного суперфосфата с общим содержанием 46—48% P_2O_5 на основе сирийских фосфоритов [1]. Как отмечено академиком Брицке [2], весьма перспективны удобрения, содержащие конденсированные фосфорные соедине-

ния. Известны работы, в которых изучен процесс дегидратации простого или двойного суперфосфата [3] с образованием конденсированных фосфатов.

Представляло интерес исследовать процесс фосфорнокислотного разложения сирийских фосфоритов в условиях одновременной дегидратации ортофосфатов с образованием конденсированных фосфорных соединений, усвояемых растениями. Присутствие подобных веществ в удобрении должно повышать, во-первых, концентрацию полезных компонентов в нем, и, во-вторых, увеличивать эффективность использования его в связи с медленной растворимостью полифосфатов.

Выполненное исследование посвящено данному вопросу. В нем рассмотрено влияние важнейших факторов: нормы, концентрации ЭФК, температуры процесса, времени взаимодействия на коэффициент разложения сырья, степень дегидратации ортофосфатов, физические свойства получаемого продукта и его состав.

Были применены сирийский фосфорит, содержащий 30—32% P_2O_5, около 0,4—0,6% R_2O_3, 0,2—0,5% MgO, 6,0—6,5% CO_2 и ЭФК, полученная из апатитового концентрата и упаренная до концентрации 54,1% P_2O_5. Она содержала CaO — 0,24%, MgO — 0,12%, R_2O_3 — 0,79%, F — 0,36%, SO_3 — 2,66%.

Опыты проводились следующим образом: в реактор с мешалкой вносили кислоту заданной концентрации, количество ее соответствовало принятой норме, выраженной в процентах от теоретической величины, которую рассчитывали по составу фосфорита при условии образования однозамещенных ортофосфатов. По достижении температуры 60 °С медленно вносился фосфорит в течение 8 минут. Дополнительное перемешивание составляло 2 минуты. Пульпу затем переносили в сосуд, в котором размещали тонким слоем толщиной 3—4 мм. Сосуд с пульпой вводили в печь, где он находился при заданной температуре необходимое время. Полученный продукт затем извлекали из печи и после интенсивного воздушного охлаждения подвергал анализу на содержание всех видов P_2O_5 по известным методикам с весовым окончанием [4]. Коэффициент разложения фосфорита рассчитывали по содержанию P_2O_5 в неразложенной части сырья, находящейся в конечном продукте и остающейся после извлечения водно- и цитратнорастворимых соединений. Эта величина относилась к исходной навеске анализируемого продукта и обозначена $P_2O_{5\,ост}$ (%). По ней определяли коэффициент раз-

ложения фосфорита — $K_{рп}$ (%), если усвояемые соединения извлекались реактивом Петермана и $K_{рл}$ (%) — при использовании 2%-ной лимонной кислоты.

Определяли также степень конверсии — $K_{кон}$ (%) как долю P_2O_5 ортосоединений, перешедших в конденсированные фосфаты.

Изучено влияние концентрации ЭФК на разложение фосфоритов при различных нормах кислоты — 110, 125 и 150% от стехиометрии. Концентрацию кислоты варьировали в пределах 30—50% P_2O_5. Высокотемпературное взаимодействие компонентов вели при температуре 200 °С в течение 120 минут. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации ЭФК на разложение фосфоритов и степень конверсии ортофосфатов

Концентрация P_2O_5 в ЭФК, %	Анализ продукта							
	Водно-растворимая часть			P_2O_5 своб, %	P_2O_5 общ, %	P_2O_5 усв, %	P_2O_5 ост. п, %	$K_{р.п}$, %
	P_2O_5 в. р., %	P_2O_5 орто, %	$K_{кон}$, %					
норма кислоты 110%								
30	50,58	30,02	40,65	19,9	55,25	51,31	4,13	68,28
35	50,68	27,54	45,66	18,18	56,28	51,86	3,58	73,0
40	52,31	25,77	51,50	16,78	57,15	53,08	3,01	77,65
45	52,71	26,88	56,78	15,4	57,77	53,41	2,926	78,5
50	53,0	19,92	62,4	11,06	57,95	53,64	3,535	74,1
норма кислоты 125%								
30	55,78	34,22	38,65	21,29	58,48	56,78	3,356	73,1
35	54,73	30,41	44,4	20,2	58,5	55,27	2,686	78,48
40	55,24	28,16	48,85	19,3	58,36	55,49	2,376	81,02
45	54,38	24,57	54,7	18,47	58,42	54,38	2,152	83,03
50,55	58,32	23,3	60,05	17,76	61,15	58,96	2,786	78,63
норма кислоты 150%								
30	55,87	37,09	33,61	23,85	58,46	56,71	2,323	78,4
35	57,26	35,44	39,9	22,9	60,64	58,72	1,85	83,42
40	58,74	32,39	46,16	22,04	61,26	59,46	1,397	87,63
45	58,03	27,99	51,77	21,08	61,36	58,57	1,095	90,16
50,55	59,21	25,37	57,15	20,38	62,43	58,91	1,656	85,61

Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации ЭФК вначале растет степень разложения сырья. Однако, достигнув максимума, коэффициент разложения затем начинает уменьшаться. Максимум разложения соответствует концентрации кислоты 45% P_2O_5. Если выделить оптимальную зону, то допустима концентрация кислоты 40—45% P_2O_5.

С ростом концентрации кислоты увеличивается степень дегидратации ортофосфатов в конденсированные фосфорные соединения. Свободная же кислотность уменьшается, что может быть объяснено увеличением коэффициента разложения (до достижения максимума). Этому также способствует образование кислых конденсированных фосфорных соединений, т. е. возрастание степени конверсии.

Была определена степень разложения сырья после стадии смешения реагирующих веществ. Так, в случае нормы кислоты 110% от стехиометрии, концентрации 40% P_2O_5, времени смешения с фосфоритом, равном 10 минутам, и температуре 60 °С — степень разложения составляла 55,1%. Следовательно, при дальнейшем высокотемпературном взаимодействии возрастание коэффициента разложения составляло 22,5% (см. табл. 1).

Затем было изучено влияние нормы ЭФК на степень разложения и коэффициент конверсии ортофосфатов. Норму изменяли в пределах 95—150% от стехиометрии. Концентрация ЭФК была принята 40% P_2O_5, так как при работе на оптимальной концентрации 45% P_2O_5 при небольших нормах (95—100%) не удавалось осуществить смешение исходных веществ в течение принятого времени — 10 минут, из-за загустевания и схватывания пульпы. Проведение опытов с кислотой концентрации 40% P_2O_5 незначительно уменьшало степень разложения по сравнению с использованием кислоты оптимальной концентрации. Температура взаимодействия была принята 200 °С, время — 120 минут. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Из полученных данных следует, что с уменьшением нормы ЭФК увеличивается степень конверсии ортофосфатов. Это вероятно объясняется тем, что с увеличением степени нейтрализации ортофосфорной кислоты ускоряется процесс дегидратации.

В зависимости от нормы кислоты меняются физические свойства получаемого продукта. При нормах, близких к стехиометрическим, 95—100%, в результате высокотемператур-

Таблица 2
Влияние нормы ЭФК на степень разложения фосфорита и конверсию ортофосфатов

Норма ЭФК, %	Анализ продукта							
	Водно-растворимая часть			P_2O_5 своб, %	P_2O_5 общ, %	P_2O_5 усв, %	P_2O_5 ост. п, %	$K_{р.п.}$, %
	P_2O_5 в. р. %	P_2O_5 орто, %	$K_{кон}$, %					
95	50,76	19,27	61,98	16,95	58,02	53,3	5,27	65,46
100	51,94	21,25	59,08	17,02	58,15	54,08	3,78	74,26
110	53,31	23,77	55,41	17,76	58,55	55,08	3,05	77,75
125	55,24	27,76	49,74	20,18	59,36	55,49	2,37	81,02
150	58,74	32,39	43,46	22,24	61,26	59,46	1,40	87,63

ного взаимодействия продукт получается очень твердый и прочный, трудно поддается измельчению. При норме 110—125% он пористый, легко измельчается. В случае нормы

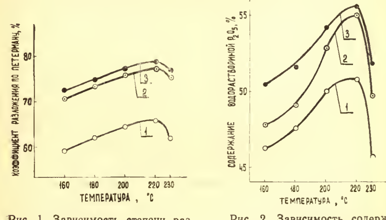


Рис. 1. Зависимость степени разложения фосфоритов от температуры процесса ($1 - N = 95\%$, $2 - N = 100\%$, $3 - N = 110\%$)

Рис. 2. Зависимость содержания водорастворимой P_2O_5 в продукте от температуры процесса ($1 - N = 95\%$, $2 - N = 100\%$, $3 - N = 110\%$)

150% продукт после печи пастообразный, затвердевает только после охлаждения, обладает высокой гигроскопичностью.

Влияние температуры на процесс высокотемпературного разложения было изучено при нормах 95, 100 и 110%. Тем-

пература изменялась в пределах 160—230 °C. Время взаимодействия равно было 120 минутам. Результаты опытов изображены на рис. 1—3.

Вначале с ростом температуры увеличивается степень разложения фосфорита, а затем выше 220 °C она снижается (рис. 1). По-видимому при температурах выше 220 °C частично образуются конденсированные фосфорные соединения, не растворимые в реактиве Петермана и 2%-ной лимонной кислоте. Значение максимума степени разложения увеличивается с ростом нормы кислоты (рис. 1).

С ростом температуры при всех нормах кислоты увеличивается содержание водно-растворимой P_2O_5 и достигает максимального значения при температуре 220 °C (рис. 2).

Таким образом, температура 220 °C является оптимальной по коэффициенту разложения сырья и по количеству водно-растворимой P_2O_5 в продукте. Если выделить оптимальную зону температур, то она составляет 200—220 °C.

Степень конверсии ортофосфатов в конденсированные соединения увеличивается с ростом температуры (рис. 3).

Кинетику процесса высокотемпературного взаимодействия

Таблица 3

Влияние времени высокотемпературного взаимодействия компонентов на степень разложения фосфоритов и коэффициент конверсии ортофосфатов

Время взаимодействия, мин	Норма ЭФК, 95%			Норма ЭФК, 100%			Норма ЭФК, 110%	
τ	$K_{р.п}$	$K_{р.л}$	$K_{кон}$	$K_{р.п}$	$K_{р.л}$	$K_{кон}$	$K_{р.п}$	$K_{кон}$
30	54,29	59,48	2,53	64,93	68,57	0,2	66,8	0,13
60	56,76	63,15	25,45	69,27	73,22	23,5	72,3	21,08
90	63,75	68,73	47,09	72,73	78,6	45,95	76,8	41,7
120	65,44	68,93	62,05	74,91	80,49	61,13	77,52	55,2

изучали при нормах кислоты 95, 100 и 110%, и температуре 200 °C. Время изменялось в пределах 30—120 минут. Основные результаты опытов приведены в табл. 3.

Для нахождения связи между коэффициентами разложения, рассчитанными по анализам с использованием соответственно реактива Петермана и 2%-ной лимонной кислоты и

временем было применено видоизмененное уравнение Ротиняна и Дроздова [5]:

$$\frac{1}{\tau}\ln\frac{100}{100-K_{р}}-\beta\frac{K_{р}}{\tau}=K, \qquad (1)$$

где τ — время взаимодействия, мин;

$K_{р}$ — коэффициент разложения сырья, %;

β — коэффициент торможения процесса, величина безразмерная;

K — кажущаяся константа скорости процесса, мин$^{-1}$.

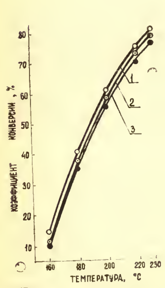


Рис. 3. Зависимость коэффициента конверсии от температуры процесса (1 — N=95%, 2 — N=100%, 3 — N=110%)

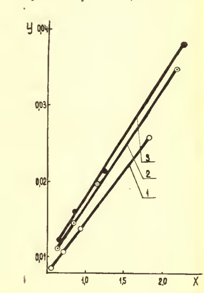


Рис. 4. Зависимость функции $Y=\frac{1}{\tau}\ln\frac{100}{100-K_{р}}$ от $X=\frac{K_{р}}{\tau}$ (1 — N=95%, 2 — N=100%, 3 — N=110%)

Зависимость функции $\frac{1}{\tau}\ln\frac{100}{100-K_{р}}$ от $\frac{K_{р}}{\tau}$ представлена на рис. 4, при определении $K_{р.п}$ с использованием реактива Петермана. По экспериментальным точкам получены прямые линии, что указывает на справедливость применения уравнения (1). Рассчитанные значения коэффициентов торможения и кажущейся константы скорости приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значение коэффициента β и кажущейся константы скорости процесса K при различных нормах кислоты

Норма ЭФК, %	При расчете K_p по анализам с использованием реактива Петермана		При расчете K_p по анализам с использованием 2%-ной лимонной кислоты	
	β	K	β	K
95	0,01365	0,001407	0,01365	0,00235
100	0,015	0,00225	0,0143	0,004
110	0,01538	0,00246	—	—

Отклонение экспериментальных точек от рассчитанных по уравнению (1) не превышает 5 отн. %.

Коэффициент разложения фосфорита, как видно из табл. 3, растет с увеличением времени взаимодействия и нормы кислоты.

Значения коэффициентов разложения при экстракции усвояемой P_2O_5 2%-ным раствором лимонной кислоты на 3—4% выше, чем в случае использования реактива Петермана (см. табл. 3). Это, возможно, объясняется более высокой растворимостью некоторых конденсированных фосфорных соединений в 2%-ной лимонной кислоте. Однако данный вопрос должен быть дополнительно исследован.

Из табл. 3 видно, что степень дегидратации при всех нормах кислоты растет с увеличением времени высокотемпературного взаимодействия.

Выполненное исследование позволило определить условия получения продукта с общей концентрацией 50—60% P_2O_5 и коэффициентом разложения 85—90%. Доля содержания конденсированных фосфатов составляет 50—60%. Однако продукт получается с повышенной свободной кислотностью и требуется его нейтрализация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salim Babile. Manfacturing of phosphore fertelizers in SAR. Damascuc, 1979.

2. Корицкая Т. Д. Усвояемость и эффективность метафосфатов и пирофосфатов. — М.: НИИТЭХим, 1975.

3. Гладушко В. И. — В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. Алма-Ата, 1970.

4. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1962.
5. Ротинян А. Л., Дроздов Б. В. — ЖОХ, 1949, № 10.

УДК 661.2:669.712.1

А. И. АЛЕКСЕЕВ, Л. Д. БАРИНОВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОБЖИГЕ ФОСФОГИПСА В СМЕСИ С НЕФЕЛИНОМ

При производстве фосфорной кислоты, в зависимости от способа ее получения, в качестве отвального продукта могут образоваться различные модификации сульфата кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$, где $n=0$; 0,5 и 2. Сульфат кальция в своей основе содержит полезные компоненты — окись кальция и серу, в связи с этим имеется значительное число работ [1—5], посвященных его использованию в производстве глинозема [1, 2], портландцемента [3, 5] и окиси кальция [6].

Практический интерес представляет использование сульфата кальция в качестве известнякового компонента при спекании его с нефелином $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. В этом случае создаются условия для комплексной переработки, как апатитового концентрата с получением фосфорной кислоты, так и нефелинового концентрата, причем такая замкнутая схема исключает отходы производства в виде сульфатов кальция $CaSO_4 \cdot nH_2O$.

В ВАМИ в 1951—1952 гг. в связи с разработкой аппаратурно-технологической схемы комплексной переработки нефелина на глинозем, содопродукты и цемент была предпринята попытка использовать сульфат кальция для разложения нефелина. Исследованиями было установлено, что при спекании нефелина с сульфатом кальция, смешанных из расчета образования в спеке двукальциевого силиката и алюминатов щелочных металлов, извлечение глинозема составляет 2—3%. При температуре 1230 °С наблюдается плавление шихты, что не позволяет организовать спекание таких

шихт во вращающихся печных агрегатах в соответствии с реакцией

$$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaSO_4 =$$
$$= (Na, K)_2 \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4SO_2 + 2O_2.$$

Вследствие вышеуказанных причин, для разложения нефелина было рекомендовано использовать окись кальция, получаемую в результате восстановления сульфата кальция по реакции:

$$CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + 0{,}5O_2.$$

Этот процесс разрабатывавшийся в НИУИФ и проверявшийся на промышленных печах ВАЗа остался до конца не отработанным [6].

В ранее выполненных работах [1—6] практически не затрагивался вопрос термодинамической оценки возможности разложения сульфатов кальция. Между тем, она позволяет определить температуру разложения $CaSO_4$ и возможность его спекания с различными минералами и тем самым значительно упростить решение экспериментальных задач.

Для термодинамической оценки были выбраны следующие реакции:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O; \qquad (1)$$
$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 + 0{,}5H_2O; \qquad (2)$$
$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_2 + 0{,}5O_2; \qquad (3)$$
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2; \qquad (4)$$
$$2CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2CO_2; \qquad (5)$$
$$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaO \cdot SiO_2 + CO_2; \qquad (6)$$
$$2CaSO_4 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2SO_2 + O_2; \qquad (7)$$
$$CaSO_4 + SiO_2 \rightarrow CaO \cdot SiO_2 + SO_2 + 0{,}5O_2; \qquad (8)$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2; \qquad (9)$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(CaO \cdot SiO_2) + 2CO_2; \qquad (10)$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaSO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2) + 4SO_2 + 2O_2; \qquad (11)$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaSO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 + 2(CaO \cdot SiO_2) + 2SO_2 + O_2. \qquad (12)$$

Для наглядности термическое разложение сульфатов кальция сравнивали с аналогичными процессами при использовании карбоната кальция.

Термодинамический анализ возможности протекания реакций (5)—(8) выполнен в работе [7]. При этом расчет $\Delta G_т^\circ$ для реакций (1)—(2) производился по уравнению (13)

$$\Delta G_т^\circ = \Delta H_т^\circ - T\Delta S \qquad (13)$$

ввиду отсутствия уравнений теплоемкостей $C_p = f(T)$ для различных модификаций сульфатов кальция.

Термодинамический анализ реакций (1)—(2) и (9)—(12) производили на основании уравнения (14):

$$\Delta G_т^\circ = \Delta H_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2}\Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2}\Delta C T^{-1} + yT, \qquad (14)$$

Константа ΔH_0 определяется из уравнения (15):

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^\circ - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2}\Delta b\,(298)^2 + \Delta C\,(298)^{-1} \qquad (15)$$

путем подстановки в него ΔH°_{298} при стандартной температуре 298 К.

Определив ΔH_0 и $\Delta G_т^\circ$ при стандартных условиях, можно рассчитать постоянную y уравнения (14) и тем самым со-

Уравнение зависимости $\Delta G^\circ_т$ от температуры

№ реакций	Температурный интервал, K	ΔH_0	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^{-5}$	y
1	298—400	17 069	10,76	3,84	0,12	19,54
2	298—400	6 747	3,59	1,28	0,04	8,07
9	298—467	60 326	19,94	−60,79	4,44	37,8
	467—740	63 794	−0,22	−6,23	4,44	−80,6
	740—1180	63 372	0,81	−9,13	1,08	−74,67
10	298—467	24 221	24,76	−62,94	1,0	110,7
	467—740	27 689	4,6	−8,38	1,0	−7,75
	740—1180	27 367	5,63	−11,8	−2,36	−1,76
11	298—467	206 862	40,72	−93,23	−4,0	112,79
	467—740	210 330	20,56	−38,67	−4,0	−5,66
	740—1180	209 902	21,59	−41,57	−7,4	0,33
	1180—1573	216 552	7,27	−26,85	−7,4	−97,8
12	298—467	97 244	35,15	−79,16	−3,95	148,6
	467—740	100 712	14,99	−24,6	−3,65	30,1
	740—1180	100 291	16,02	−27,5	−7,3	36.0
	1180—1573	106 940	1.7	−12,78	−7,3	−62,1

ставить уравнение вида $\Delta G_т^\circ = f(T)$ с учетом всех коэффициентов, что позволяет определить значение $\Delta G_т^\circ$ для требуемого интервала температур.

Исходные термодинамические данные соединений, используемые при расчете, были взяты из справочника [8], поскольку в нем приводятся уточненные значения ΔH°_{298}, ΔG°_{298} и уравнение $C_p = f(T)$ для нефелина ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \times \times 2SiO_2$), алюмината натрия ($Na_2O \cdot Al_2O_3$) и сульфатов кальция ($CaSO_4 \cdot nH_2O$).

Термодинамические уравнения реакций (1)—(2) и (9)—(12) $\Delta G_т^\circ = f(T)$ приведены в таблице. Результаты расчетов изобарно-изотермического потенциала для реакций (1)—(2), (9)—(12) представлены на рис. 1.

При термодинамической оценке будем исходить из момента, когда $\Delta G_т^\circ$ соответствующих реакций равно 0. В этом случае константа равновесия равна единице и этот момент термодинамически характеризуется как начало реакции [7].

Первоначально рассмотрим процесс дегидратации сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ с образованием полугидрата сульфата кальция и газообразной воды (реакция 1, 2). Из рис. 2 следует, что процесс дегидратации двуводного сульфата кальция начинается при 398 K, поскольку кривая для реакции (1) пересекает ось абсцисс именно в этой точке. В этом случае $\Delta G^\circ_{398} = 0$ и константа равновесия для данной реакции $K = 1$, что следует признать как начало возможного протекания данной реакции. Таким образом, по термодинамическим данным областью устойчивого существования $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ является температурный интервал 298—398 K. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению дигидрата сульфата кальция. Аналогичное рассмотрение процесса дегидратации полугидрата сульфата кальция позволяет определить температурную область его существования. Поскольку превращение $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в соответствии с реакцией (2) начинается при 473 K (ΔG°_{473} для данной реакции равно нулю), то областью устойчивого существования этого соединения является температурный интервал 398—473 K. Выше температуры 473 K полугидрат сульфата кальция разлагается в соответствии с реакцией (3).

Для подтверждения выводов термодинамического анализа была проведена экспериментальная работа по дегидратации кингисеппского фосфогипса состава $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (см. рис. 2). Эти данные отвечают равновесным условиям дегидратации двуводного гипса.

Сравнивая результаты термодинамического анализа с экспериментальными данными можно сделать вывод об их хорошем соответствии. По экспериментальным данным температурная область существования $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ 375—

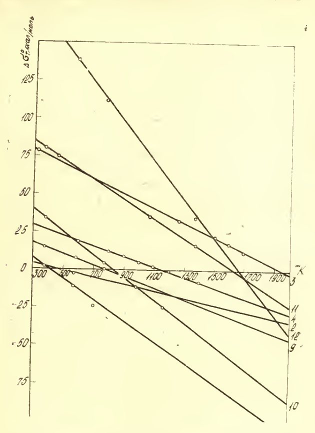


Рис. 1. Зависимость изобарио-изотермического потенциала от температуры

473 К. Более низкое значение температуры разложения $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ можно объяснить структурными особенностями фосфогипса, полученного в производственных условиях.

Прежде чем проводить анализ реакций (9)—(12), рассмотрим термодинамическое разложение $CaSO_4$ и $CaCO_3$. Из

рис. 1 следует, что разложение карбоната кальция по реакции (4) начинается при 1160 К [6].

Из практики работы Волховского алюминиевого завода, известно, что процесс разложения нефелина в печах спекания не лимитируется образованием окиси кальция из $CaCO_3$. При диссоциации карбоната кальция по реакции (4) на

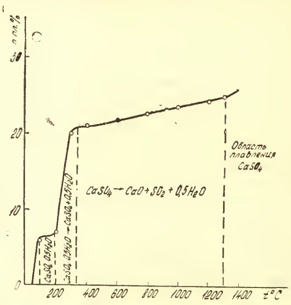


Рис. 2. Равновесная степень разложення $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ от температуры

100% при 900 °С разложение нефелина составляет всего 10%. Поэтому представляет интерес определить, какое количество CaO из сульфата кальция образуется при температуре полного разложения нефелина, т. е. при 1573 К.

Константа равновесия

$$\lg K = \frac{\Delta G^{\circ}_{T}}{4{,}576T}\,, \qquad (16)$$

и соответственно давление для реакции (3) равно $\lg K_p = 4{,}5 \lg p - 1{,}245$. Поскольку для температуры 1573 К $\Delta G^{\circ}_{1500} = 18000$ ккал/моль, то в соответствии с (16), $\lg K_p = -2{,}50$ и $p = 0{,}526$ ат.

Таким образом, можно заключить, что при 1573 К сульфат кальция еще не полностью разлагается и не обеспечивает необходимого количества CaO для разложения нефелина. Полное разложение $CaSO_4$ происходит при 1940 К в его расплаве, что подтверждается экспериментальными данными [6, 7]. Если принять во внимание, что плавление $CaSO_4$ начинается при температуре 1573 К, то становятся понятными технологические затруднения этого процесса, которые встретились в промышленных испытаниях на Волховском алюминиевом заводе.

Углекислый кальций активно взаимодействует с различными минералами, например SiO_2. Это подтверждается расчетом ΔG_T° для реакции (5)—(6) [7] и экспериментальными данными [6]. Образование $CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$ по реакциям (5), (6) начинается при температурах 566 и 720 К, в то время как с участием сульфата кальция при 1550 и 1600 К [5].

Таким образом, химическая активность карбоната кальция по отношению к SiO_2 выше, чем сульфата. Следует запредставлены кривыми *9—12*. Из рис. 1 видно, что взаимодействия этих минералов с окисью алюминия с образованием алюминатов кальция.

Практически все процессы, связанные с разложением $CaSO_4$, протекают при температурах, превышающих 1600 К и связаны со значительным поглощением теплоты.

Реакции взаимодействия нефелина с $CaCO_3$ и $CaSO_4$ представлены кривыми *9—12*. Из рис. 1 видно, что взаимодействие сульфата кальция с нефелином — реакции (11), (12) — независимо от формы связывания кремнезема окисью кальция ($CaO \cdot SiO_2$ или $2CaO \cdot SiO_2$), начинается в температурном интервале 1625—1655 К. Ранее было показано, что чистый сульфат кальция плавится с разложением при 1573 К и можно предположить, что этим будет осложняться протекание реакций (11)—(12), что соответствует и литературным данным [2].

Если рассматривать взаимодействие нефелина с $CaCO_3$ — реакции (9), (10), то этот процесс начинается при температурах 783 и 823 К соответственно с образованием моносиликата кальция и двукальциевого силиката. Анализируя эти данные, следует сказать, что и в этом случае, углекислый кальций является более активной составляющей, чем сульфат кальция. Сравнивая эти два процесса следует отметить, что сульфат кальция не может быть использован для разложения

нефелина с получением алюминатов щелочных металлов и сернистого газа, поскольку $NaAlO_2$ обладает высокой химической активностью по отношению к SO_2, а, как известно, равновесными фазами являются Na_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$.

Обобщая полученные экспериментальные данные в системе $Na_2O—Al_2O_3—SO_3$, выводы термодинамического расчета и результаты ранее выполненных работ [1, 2], следует заключить, что использование фосфогипса для разложения нефелина с получением алюминатов щелочных металлов и SO_2 практически невозможно.

Для переработки фосфогипса в смеси с нефелином необходима конверсия $CaSO_4$, например карбонатом аммония с получением $CaCO_3$, который и может быть использован для спекания с нефелином.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайиер Ю. А. — В кн.: Производство глииозема. — М.: Металлургия, 1978, с. 184.
2. Мельииченко А. С., Вольфкович С. И., Азиев Р. Г. — Хим. пром., 1974, № 3.
3. А. с. № 530002 (СССР). Опубл. в БИ, 1976, № 36.
4. А. с. № 590281 (СССР). Опубл. в БИ, 1978, № 4.
5. А. с. № 635063 (СССР). Опубл. в БИ, 1978, № 44.
6. Вольфкович С. И. Гипс и фосфогипс. — М.: НИУИФ, 1965.
7. Бабушкии В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. — В кн.: Термодииамика силикатов. — М.: Стройнздат, 1965.
8. Наумов Г. Б., Рыжеико Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. — М.: Атомиздат, 1971.

УДК 661.632

В. Я. АБРАМОВ, М. Б. ПОЗИНА, О. В. КУЛИНИЧ *

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОМЫВКИ ФОСФОГИПСА В ПРОТОЧНОДВИЖУЩЕМСЯ СЛОЕ МАТЕРИАЛА

Одним из путей совершенствования производства экстракционной фосфорной кислоты может явиться разработка бесфильтрационного способа отделения и промывки фосфогипса. Для этого вместо карусельного вакуум-фильтра может быть

* В работе прииимала участие студеитка О. А. Ядрышиикова.

использован колонный аппарат, в котором процессы вытеснения кислоты и промывки фосфогипса осуществляются при движении плотного слоя материала сверху вниз навстречу промывной жидкости.

Положительный опыт эксплуатации первых аппаратов такого типа накоплен в производстве глинозема при выщелачивании и промывке бокситовых спеков различной крупности. Интенсивный массообмен, а также возможность снижения капитальных и энергетических затрат по сравнению с аппаратами других типов определяют перспективность использования колонных аппаратов с плотным движущимся слоем для экстракции в системе твердое тело—жидкость [1, 2].

Целью настоящей работы явилось установление принципиальной возможности промывки фосфогипса в плотном слое и получение некоторых данных о влиянии на характер вытеснения жидкости из слоя дисперсности материала, скорости движения раствора и температуры.

Исследования проведены на модели колонного аппарата, выполненной из органического стекла, диаметром 63 и высотой 450 мм. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1. Методика проведения опытов сводилась к следующему. Пульпа из фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты концентрации ~32% P_2O_5 загружалась в колонну, которая предварительно заполнялась снизу водой, до уровня распределительной сетки *6*. Количество пульпы и отношение в ней ж : т было таким, чтобы линия раздела фаз находилась непосредственно под штуцером *8* для отбора проб жидкой фазы. Далее производили вытеснение кислоты водой, подавая ее снизу вверх с определенной, постоянной для каждого опыта, скоростью.

Пробы раствора на выходе из слоя отбирали равномерно в течение всего опыта. Содержание P_2O_5 в пробах определяли фотоколориметрически [3]. По окончании опыта (когда концентрация кислоты в растворе становилась меньше 1% P_2O_5) фосфогипс окончательно промывали водой и удаляли из колонны.

Об эффективности вытеснения жидкости из слоя судили по величине второго момента или дисперсии распределения (σ^2), характеризующей степень отклонения реального режима от режима идеального вытеснения. Значения σ^2 вычисляли на основании экспериментальных данных — по изменению концентрации кислоты во времени на выходе из слоя [4].

Первоначально в опытах использовали полидисперсный фосфогипс ПО «Фосфорит». Основная масса его имела крупность менее 0,07 мм. При работе на таком тонкодисперсном

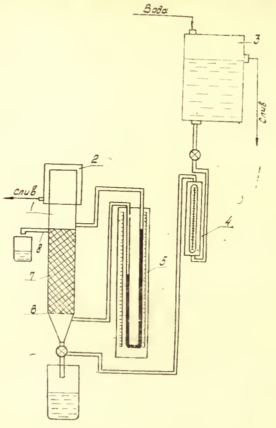


Рис. 1. Схема лабораторной установки: *1* — колонный аппарат; *2* — сливной стакан; *3* — напорный бак; *4* — поплавковый ротаметр; *5* — дифференциальный манометр; *6* — распределительная сетка; *7* — слой материала; *8* — штуцер-пробоотборник

материале осуществить вытеснение кислоты из слоя не удалось: слой уподоблялся студенистой массе; прохождение жидкости происходило не равномерно, а по отдельным каналам. Лишь при отсеве тонких фракций и крупности основ-

ной массы материала более 0,1 мм слой приобретал характерные для зернистого материала свойства, и течение жидкости становилось более равномерным.

Ниже приводятся результаты исследования для двух фракций фосфогипса: —0,5+0,25 и —0,7+0,5 мм. Для этих фракций предварительно были определены некоторые физические и гидродинамические характеристики. В табл. 1 приведены значения: критической скорости начала псевдоожижения ($w_{кр}$); $Re_{кр}$, гидравлического сопротивления слоя вы-

Таблица 1

Некоторые физические и гидродинамические характеристики фосфогипса

Фракция, мм	$\rho_ч$, кг/м³	$\rho_{нас}$ кг/м³	ε, д. е.	ΔP, мм вод. ст.	$W_{кр}$, см/мин	$Re_{кр}$
—0,5+0,25	2470	1056	0,57	103	5	0,31
—0,7+0,5	2541	1100	0,57	96	12,5	1,24

сотой 330 мм (Δp), плотности частиц ($\rho_ч$), насыпной плотности ($\rho_{нас}$) и порозности слоя (ε). Значения ρ и $\rho_{нас}$ определяли в соответствии с [5]. Порозность слоя $\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{нас}}{\rho_ч}$.

Следует отметить, что гидравлическое сопротивление слоя вплоть до $w = w_{кр}$ изменялось прямо пропорционально линейной скорости жидкости. Это обстоятельство, а также низкие значения критерия Рейнольдса, свидетельствуют о вязкостном характере течения жидкости в слое.

Найденные значения $w_{кр}$ служили ориентиром предельного увеличения скорости жидкости в опытах по вытеснению.

На рис. 2 приведены кривые вытеснения для фракции —0,7+0,5 мм при температуре 20 °С. В первые 5—7 минут наблюдается быстрое падение концентрации кислоты в слое; затем изменение концентрации замедляется. Практически полное вытеснение кислоты из слоя происходит за 35—40 минут. С повышением скорости жидкости время вытеснения сокращается. Подобный характер имеют и кривые вытеснения для фракции —0,5+0,25 мм. В табл. 2 приведены рас-

считанные на основании экспериментальных данных значения σ^2 в зависимости от скорости жидкости в слое w. О величинах, приведенных в скобках, будет сказано ниже.
Из полученных данных следует, что увеличение скорости

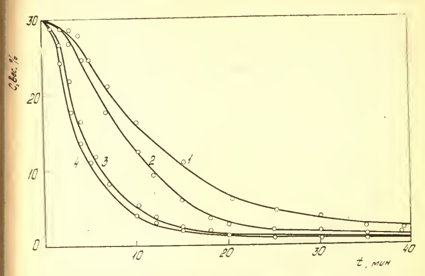


Рис. 2. Изменение концентрации кислоты во времени на выходе из слоя. Фракция —0,7+0,5 мм $t=20\,^{\circ}C$, w, см/мин: 1 — 1,5; 2 — 2,2; 3 — 3; 4 — 4

Таблица 2

Значения σ^2 в зависимости от скорости жидкости в слое

	Фракция —0,5+0,25 мм				Фракция —0,7+0,5 мм			
w, см/мин	1,5	1,95	2,4	3,25	1,5	2,2	3,0	4,0
σ^2	0,26	0,57	0,55	0,99	0,42	0,34	0,55	0,53
	(0,18)	(0,18)	(0,22)	(0,95)	(0.15)	(0,20)	(0,17)	(0,45)

жидкости примерно до 3 см/мин мало влияет на эффективность вытеснения. Дальнейшее увеличение скорости приводит к ухудшению процесса вытеснения (росту σ^2). При этом более резкое увеличение σ^2 наблюдается для более мелкого материала.

Особенности процесса вытеснения фосфорной кислоты из слоя фосфогипса можно проанализировать по виду дифференциальных кривых вытеснения (рис. 3). На кривых явно просматриваются два участка: первый, имеющий четко выраженный максимум, и второй, на котором функция $\frac{dc}{dt}$ плавно снижается во времени до нуля. Асимметричность кривых относительно максимума и наличие второго участка связаны, по нашему мнению, с образованием в слое «застой-

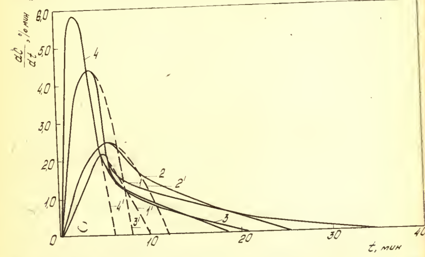


Рис. 3. Дифференциальные кривые вытеснения. Фракция —0,7+0,5 мм; $t=20\,°C$, w, см/мин: *1*, *1'* — 1,5; *2*, *2'* — 2,2; *3*, *3'* — 3; *4*, *4'* — 4

ных» зон: часть кислоты задерживается между зернами фосфогипса и оказывается вне каналов, по которым происходит «свободное» вытеснение кислоты. Наличие «застойных» зон снижает эффективность вытеснения. Расчет значений σ^2 для симметричной части кривых (см. рис. 3, кривые 1', 2', 3', 4'), т. е. в предположении отсутствия «застойных» зон, показывает, что значения σ^2 при этом могут быть снижены в 2,5—3 раза. Эти значения σ^2 приведены в табл. 2 в скобках рядом с реальными значениями этих величин.

Следует отметить, что влияние «застойных» зон сказывается лишь в определенном интервале значений скорости жидкости в слое. При скорости более 3 см/мин (когда наблюдается увеличение σ^2) значения σ^2, рассчитанные для указан-

ных двух случаев, становятся близкими по величине (см. табл. 2). Можно предположить, что снижение эффективности вытеснения связано при этом уже не с наличием «застойных» зон, а с увеличением интенсивности продольного перемешивания жидкости в слое.

Вовлечение кислоты «застойных» зон в процесс вытеснения происходит в основном в результате молекулярной диффузии. Поэтому можно было предположить, что повышение температуры приведет к улучшению процесса. Опыты по вытеснению, проведенные при 40 и 60 °С, подтвердили это пред-

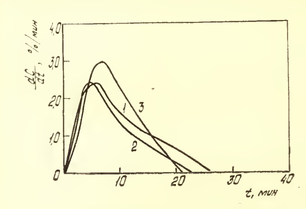


Рис. 4. Дифференциальные кривые вытеснения. Фракция —0,7+0,5 мм; w=2,2 см/мин. Температура, °С: *1* — 20; *2* — 40; *3* — 60

положение. На рис. 4 приведены дифференциальные кривые вытеснения для различных температур. Можно видеть, что с повышением температуры кривые становятся более симметричными.

В табл. 3 приведены значения σ^2 в зависимости от температуры вытеснения.

Уже при 60 °С «застойные» зоны практически отсутствуют, о чем свидетельствует низкое значение σ^2.

Таким образом, лабораторные исследования показали принципиальную возможность осуществления промывки фосфогипса в плотном слое для крупных фракций. Показаны пути нахождения области рабочих скоростей жидкости в слое; показано, что эффективность вытеснения может быть увеличена путем повышения температуры промывки.

В промышленных условиях процесс может быть осуществлен при крупности основной массы фосфогипса более 0,1 мм.

Таблица 3

Завнсимость эффективиости вытесиеиня от температуры

Фракция —0,7+0,5 мм; w=2,2 см/мнн			
t °C	20	40	60
σ^2	0,34	0,134	0,122

По-видимому, вопрос об использовании колонного аппарата с плотным движущимся слоем дляо промывки фосфогипса следует решать одновременно с вопросом совершенствования процесса кристаллизации сульфата кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельруд Г. А., Лысяискнй В. М. Экстрагнроваиие. Снстема твердое тело—жидкость. — Л.: Хнмня, 1974, 254 с.
2. Абрамов В. Я., Еремин Н. И. Выщелачиванне алюмииатных спеков. — М.: Металлургня, 1976, 207 с.
3. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б. н др. Методы аналнза при контроле производства серной кнслоты и фосфорных удобрений. — М.: Госхнмнздат, 1963.
4. Левеншпиль О. Инженерное оформление хнмических процессов. — М.: Химия, 1969, 629 с.
5. Воскресенский П. И. Техника лабораториых работ. — Л.: Химня, 1970, 720 с.

УДК 546.185:631.85

Б. А. КУЛИКОВ, И. М. КАГАНСКИЙ, Р. П. РИЛО

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АММОНИЗАЦИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее был изучен процесс аммонизации экстракционной фосфорной кислоты, полученной полугидратным способом [1] в режиме образования полифосфатов аммония. Опубли-

кованы также данные по кинетике двухступенчатой аммонизации термической фосфорной кислоты [2].

Интерес представляло изучить кинетику высокотемпературной аммонизации ортофосфорной кислоты в одностадийном процессе образования полифосфатов с целью выяснения механизма процесса и контролирующей стадии, определения уравнения скорости. На кинетику процесса и состав получаемого продукта оказывают влияние температура, соотношение реагентов, концентрация кислоты, примеси, содержащиеся в ней и др. Данное сообщение * посвящено изучению кинетики

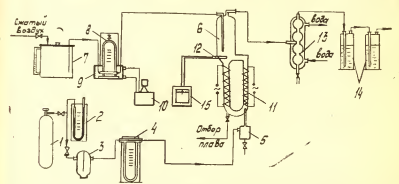


Рис. 1. Схема лабораторной установкн для изучення кннетнкн получения полнфосфатов аммоиия нз ортофосфорной кислоты: *1* — баллон с жидким аммнаком; *2* — ртутиый манометр; *3* — буфериый сосуд; *4* — реометр; *5* — разделительиый сосуд; *6* — реактор-аммонизатор; *7* — емкость для кислоты; *8* — расходомер кнслоты; *9* — емкость с термостатирующей жидкостью; *10* — термостат; *11* — реакцноииая труба реактора; *12* — термопара; *13* — холоднльнпк-сепаратор; *14* — поглотительные сосуды; *15* — потенцнометр КСП-4

аммонизации чистой ортофосфорной кислоты в зависимости от соотношения аммиака и кислоты и температуры взаимодействия.

Фосфорная кислота из сборника *7* (установка на рис. 1) под давлением сжатого воздуха поступала в реактор *6* через термостатируемый реометр *8*. Аммиак из баллона *1* через буфер *3* и реометр *4* поступал в нижнюю часть реактора. Был использован кварцевый реактор объемом 300 см³ с циркуляцией плава и электрообогревом для поддержания необходимой температуры по аналогии с описанным в работе [3]. Отходящие газы, содержавшие аммиак и водяные пары,

* Сообщенне 1.

охлаждали в холодильнике-конденсаторе *13*, при этом определяли количество и состав конденсата. Несконденсированную часть поглощали в двух сосудах *14* серной кислотой.

В опытах применяли реактивную фосфорную кислоту концентрацией 53,2% P_2O_5.

Температуру изменяли в пределах 220—280 °С через 20°, мольное отношение аммиака к фосфорной кислоте составляло 1,0; 1,5; 2,0; 3,0, время взаимодействия варьировали от 6,5 до 38,5 мин.

Отбор проб полученного продукта проводили в стационарных условиях работы установки через 2,5—3 часа после пуска. Пробы анализировали на содержание азота гипохло-

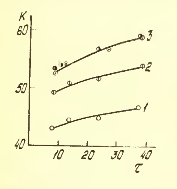


Рис. 2 .Зависимость степени конверсии (*K*, %) от времени коитакта (τ, мин) при температуре 240 °С: *1* — при мольном соотношении $NH_3 : H_3PO_4 = 1$; *2* — при мольном соотношении $NH_3 : H_3PO_4 = 1{,}5$; *3* — при мольном соотношении $NH_3 : H_3PO_4 = 2$ и 3

ритным методом [4], общей P_2O_5 и $P_2O_{5\,вод}$ в ортоформе по известным методикам с колориметрическим окончанием [4]. Также проводили анализ методом количественной бумажной хроматографии [4, 5].

Экспериментальные данные были обработаны в виде функции коэффициента конверсии (доли P_2O_5, превращенной в конденсированные соединения) от времени. Серию кривых относили к постоянной температуре процесса, каждую из них к постоянному соотношению потоков аммиака и фосфорной кислоты.

Для примера одна из серий опытов при температуре 240 °С представлена на рис. 2.

Для иллюстрации характера влияния температуры процесса и соотношения подаваемых в реактор аммиака и фосфорной кислоты на состав продукта и степень конверсии, данные относящиеся ко времени взаимодействия 37 мин, приведены в табл. и на рис. 3—6.

Все экспериментальные данные в виде функции $\lg K_{конв}=f(\tau)$ приведены на рис. 7. С ростом температуры и соотношения $NH_3:H_3PO_4$ степень дегидратации ортофосфатов увеличивается (таблица, рис. 3, 4). Однако при мольном отно-

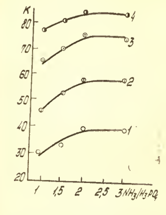


Рис. 3. Зависимость степени конверсии (*K*, %) от мольного соотношения $NH_3:H_3PO_4$ при различных температурах и времени контакта, равном 37 мин: — температура 220 °C; *2* — температура 240 °C; *3* — температура 260 °C; *4* — температура 280 °C

шении $NH_3:H_3PO_4>2$ действие данного фактора прекращается и, как следует из рис. 3, степень конверсии при более высоких значениях $NH_3:H_3PO_4$ остается неизменной. С другой стороны, полученные результаты позволяют сделать вывод,

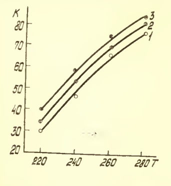


Рис. 4. Зависимость степени конверсии (*K*, %) от температуры при различных мольных соотношениях $NH_3:H_3PO_4$ и времени контакта, равном 37 мин: *1* — соотношение $NH_3:H_3PO_4=1$; *2* — соотношение $NH_3:H_3PO_4=1{,}5$; *3* — соотношение $NH_3:H_3PO_4=2$

что с ростом степени нейтрализации фосфорной кислоты ускоряется процесс дегидратации. Так при $t=240$ °C и изменении мольного отношения $NH_3:H_3PO_4$ от 1 : 1 до 2 : 1 степень конверсии возрастает с 46,9 до 59%, т. е. на 12,1%, что весьма существенно. Но отношение 2 : 1 является предельным для всех исследованных температур. Если сравнить время,

необходимое для получения полифосфатов аммония, со степенью конверсии 50—70% из ортофосфорной кислоты с процессом аммонизации полифосфорной кислоты [6], то видно,

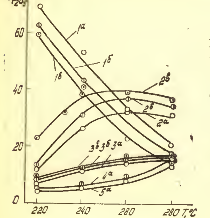


Рис. 5. Зависимость содержания различных форм фосфатов ($C_{P_2O_5} = P_2O_{5_{\text{конденс}}}/P_2O_{5_{\text{общ}}} \cdot 100\%$) от температуры при различных мольных соотношениях $NH_3 : H_3PO_4$ и времени контакта, равном 37 мин: *а* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 1$; *б* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 1{,}5$; *в* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 2$; *1* — содержание ортоформы P_2O_5; *2* — содержание пирофоромы P_2O_5; *3* — содержание триполиформы P_2O_5; *4* — содержание тетраполиформы P_2O_5; *5* — содержание пентаполиформы P_2O_5

что оно возрастает более, чем на порядок. В рассматриваемом нами процессе происходят две реакции — нейтрализация водородных ионов кислоты и дегидратация. Указанный факт

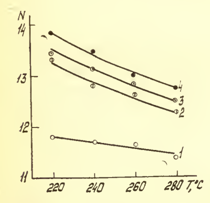


Рис. 6. Зависимость содержания азота (N, вес. %) от температуры при различных мольных соотношениях $NH_3 : H_3PO_4$ и времени контакта, равном 37 мин: *1* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 1$; *2* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 1{,}5$; *3* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 2$; *4* — соотношение $NH_3 : H_3PO_4 = 3$

позволяет утверждать, что лимитирующей стадией является дегидратация. Она должна определять продолжительность образования полифосфатов. Поскольку степень конверсии P_2O_5 характеризует дегидратацию фосфорных соединений,

Основные данные по составу полифосфатов аммония, полученных при различных технологических условиях при времени контакта 37 мин

T, °C	Соотношение $NH_3 : H_3PO_4$ (мольное)	Состав полифосфатов аммония, мас. %							Степень конверсии K, %
		азот	P_2O_5 общ.	P_2O_5 орто	P_2O_5 пиро	P_2O_5 триполи	P_2O_5 тетраполи	P_2O_5 пента и более конденс.	
220	1 : 1	11,8	62,6	43,38	7,97	4,6	3,47	3,18	30,72
220	1,5 : 1	13,3	63,7	41,8	8,62	5,93	4,32	3,03	34,4
220	2 : 1	13,44	62,8	37,4	14,5	6,45	4,4		40,4
220	3 : 1	13,83	63,4	37,8	12,71	7,56	5,33		40,18
240	1 : 1	11,7	64,4	34,17	17,12	7,68	5,43		46,9
240	1,5 : 1	12,8	64,96	29,6	20,52	6,9	4,07	3,97	54,43
240	2 : 1	13,14	64,7	26,35	25,0	8,66	4,72		59,0
240	3 : 1	13,46	64,8	26,18	25,17	8,91	4,54		59,54
260	1 : 1	11,6	65,2	22,06	21,14	10,10	6,55	5,35	66,16
260	1,5 : 1	12,6	65,77	18,9	24,58	11,1	6,46	4,73	71,2
260	2 : 1	12,8	66,2	15,3	26,24	11,9	6,66	6,1	76,88
260	3 : 1	13,0	65,67	16,05	28,8	11,42	5,83	3,57	75,6
280	1 : 1	11,4	67,17	14,4	21,13	11,1	9,68	9,86	78,57
280	1,5 : 1	12,3	66,8	11,92	22,9	11,92	10,93	9,83	82,15
280	2 : 1	12,51	68,25	10,1	25,4	12,6	11,07	9,08	85,2

эта величина была выбрана при рассмотрении кинетики процесса. На рис. 7 в координатах $\lg K_{конв}$ — время представлены экспериментальные данные по кинетике. Тот факт, что они удовлетворительно образуют прямые линии (при t=const и $NH_3:H_3PO_4$=const) указывает на то, что кинетика процесса дегидратации может быть описана уравнением реакции 1-го порядка [7]. Это совпадает с результатами, полученными при изучении обратного процесса — гидролиза пирофосфорной кислоты [8].

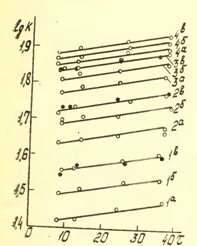


Рис. 7. Зависимость логарифма степени конверсии (K, %) от времени контакта (τ, мин) при температуре: *1* — 220 °С; *2* — 240 °С; *3* — 260 °С; *4* — 280 °С и мольном соотношении $NH_3:H_3PO_4$: *а* — равном 1; *б* — равном 1,5; *в* — равном 2 и 3

Обработка данных рис. 7 позволила получить следующее кинетическое уравнение:

$$\lg K_{конв} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}\tau + (0{,}45 - 15 \cdot 10^{-4}t)\,n + \lg(0{,}747t - 145),$$

где $K_{конв}$ — степень конверсии, %; τ — время реакции, мин; t — температура, °С; n — мольное отношение $NH_3:H_3PO_4$ в потоках, направляемых на процесс (до предельного значения, равного двум).

Относительная погрешность уравнения — 5%. Оно справедливо при работе на чистой ортофосфорной кислоте, не содержащей примесей, например, на термической.

Анализы полученных продуктов при времени реакции 37 мин приведены на рис. 5 в виде разных форм фосфатов по данным бумажной хроматографии и на рис. 6 по содержанию азота.

Из рис. 5 видно, как с ростом температуры процесса уменьшается концентрация ортофосфатов и возрастает содержание конденсированных соединений. При этом доля пирофосфатов имеет максимум при температуре 260 °С. Тенденцию к максимуму имеет также содержание триполифосфата, но при более высокой температуре.

С ростом мольного отношения $NH_3:H_3PO_4$ до двух характер кривых не изменяется, но количество конденсированных соединений, особенно пирофосфата, увеличивается. Мак-

симум концентрации последнего становится более пологим и при $NH_3:H_3PO_4=2$ ему соответствует диапазон температур 240—260 °С.

Что же касается содержания азота (см. рис. 6), то с ростом температуры оно несколько снижается, что объясняется увеличением степени конверсии, следовательно, доли более конденсированных соединений и уменьшением отношения в соответствующих кислотах числа атомов водорода к фосфору. Это хорошо иллюстрируется на рис. 8, где показана зависимость степени аммонизации, т. е. доли теоретически

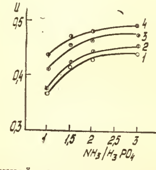


Рис. 8. Зависимость степени аммонизации (u) от мольного соотношения $NH_3:H_3PO_4$ при различных температурах и времени контакта, равном 37 мин: *1* — температура 220 °С; *2* — температура 240 °С; *3* — температура 260 °С; *4* — температура 280 °С

возможной величины, от температуры и мольного отношения $NH_3:H_3PO_4$. Сопоставление данных рис. 6 и 8 показывает, что концентрация азота с ростом температуры уменьшается, степень же аммонизации растет.

Выведенное кинетическое уравнение позволяет выбрать параметры процесса для получения полифосфатов аммония нужного состава. Так, если необходимо получить продукт со степенью конверсии 60—70% и максимальным содержанием пирофосфатов, то следует рекомендовать температуру процесса 240—260 °С и отношение $NH_3:H_3PO_4=2:1$ при 240° и 1,5 : 1 при 260°. Из рис. 8 следует, что степень аммонизации находится в пределах 0,42÷0,48.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рило Р. П., Уханев В. П., Жданов Ю. Ф. — Хим. пром., 1974, № 6, с. 34.
2. Kobayashi E. — J. Chem. Soc. Japan. Ind Chem. Sect., 1969, vol. 72, p. 1474.
3. Рило Р. П. — ЖПХ, 1977, № 8, с. 1678.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений. — М.: Химия, 1975, 218 с.

5. Ионова Л. А., Постников Н. Н. — Хим. пром., 1969, № 3, с. 38.
6. Кочетков В. Н., Черных В. Я. К вопросам изучения и разработки реакторов для получения полифосфатов аммония в производстве жидких комплексных удобрений. Деп. № 538 ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 1978.
7. Эмануэль И. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1969.
8. Каганский И. М., Огородникова Л. С. — В кн.: Тезисы докладов X Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. — Днепропетровск, изд-во Днепропетровского химико-технологического института, 1976, с. 221.

УДК 631.893

А. И. АЛЕКСЕЕВ, Л. Д. БАРИНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ СОДО-ПОТАШНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

В настоящее время на Волховском алюминиевом заводе перерабатываются два концентрата — апатитовый и нефелиновый, последний перерабатывается комплексно с выпуском глинозема, соды, поташа и цемента [1, 2]. При переработке апатитового концентрата на фосфорную кислоту в качестве отхода получается фосфогипс, представленный на 97—99% сульфатом кальция.

Наличие соды и поташа в производстве глинозема и сульфатов кальция в суперфосфатном производстве создает предпосылки для конверсионной переработки $CaSO_4$ содо-поташными растворами, при этом вместо 0,7 т соды и 0,3 т поташа (на 1 т глинозема) на глиноземном предприятии можно выпускать 1,3 т сульфата калия и углекислый кальций для разложения нефелинового концентрата. Для конверсии полученного Na_2SO_4 можно использовать KCl, спрос на который в народном хозяйстве удовлетворен полностью.

В связи с изложенным, в данной статье приведены основы технологии получения сульфата калия и углекислого кальция на базе содо-поташных растворов глиноземного производства и фосфогипса.

Переработка отвального фосфогипса на сульфат калия и $CaCO_3$ включает в себя следующие основные технологические переделы:

1. Обработка фосфогипса содо-поташным раствором.
2. Конверсия сульфатных растворов хлористым калием.
3. Превращение глазерита хлористым калием.
4. Обессульфачивание хлоридных растворов.

В литературе отсутствуют данные по конверсии $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ содо-поташными растворами. В связи с этим была исследована скорость разложения фосфогипса при 75 °С растворами, в которых соотношение $Na_2O : K_2O = 70 : 30$, что соответствует процентному содержанию солей в растворах Волховского алюминиевого завода (ВАЗ).

Для исследований применяли $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. Выбор этого компонента для конверсии обусловлен тем, что производство H_3PO_4 на ВАЗе в настоящее время ведется на полугидратном режиме.

На рис. 1 представлены данные по разложению $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ содо-поташным раствором, содержащим 100 г/л Na_2O (соотношение $Na_2O : K_2O = 0,7 : 0,3$) при 50—100 °С, при молекулярном отношении $CaO : Na_2O = 1,05$. В этих условиях скорость разложения $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ содо-поташным раствором определяется в значительной степени температурой процесса. При 50—100 °С полное разложение фосфогипса по реакции

$$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + (Na, K)_2CO_3 =$$
$$= CaCO_3 + (Na, K)_2SO_4 + 0,5H_2O$$

достигается в течение 3—7 минут.

Проведено исследование по фильтрационной способности $CaCO_3$, получаемого после разложения фосфогипса при оптимальных условиях ведения процесса: температуре 100 °С, продолжительности 10 мин, соотношении $CaO_{гипса} : (Na_2O + K_2O)$ в растворе $= 1,05$.

Для обработки брали фосфогипс в количестве 200 грамм. Реактором служил декомпозер с пропеллерной мешалкой, имевшей частоту вращения 150 мин$^{-1}$. Реактор помещался в водяной термостат и навеску фосфогипса засыпали после достижения исходным раствором заданной температуры.

Фильтрацию сульфатного раствора от $CaCO_3$ производили на фильтровальной воронке $\varnothing = 115$ мм, через капрон, артикул 1528. Промывку $CaCO_3$ осуществляли горячей водой в количестве 1,3 м^3/т $CaCO_3$.

Полученная производительность фильтрации в полном цикле (основная фильтрация и промывка шлама) по сухому

осадку составила 0,6—0,7 т/м²·ч. В конечном продукте по данным химического анализа содержание SO_3 и P_2O_5 находится на уровне 1,2 и 1,5%. Полученный углекислый кальций содержит 52,0% CaO, SiO_2 — 0,5%. Кроме того, $CaCO_3$

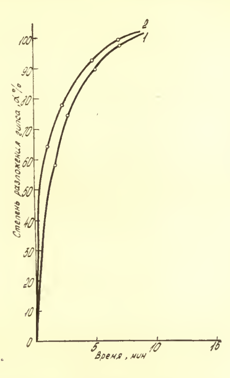


Рис. 1. Зависимость разложения гипса содо-поташными растворами во времени: кривая 1 — температура 50 °С; кривая 2 — температура 100 °С

содержит около 0,2% фтора, который благоприятно влияет на процесс спекания нефелина с известняком.

После обработки фосфогипса содо-поташными растворами второй стадией процесса является конверсия сульфатного раствора хлористым калием. Система

$$2KCl + Na_2SO_4 \rightleftharpoons K_2SO_4 + 2NaCl/H_2O$$

изучена достаточно хорошо в широком диапазоне температур [3]. Первоначально получают глазерит по реакции (2):

$$4Na_2SO_4+6KCl=3K_2SO_4\cdot Na_2SO_4+6NaCl, \quad (2)$$

$$3K_2SO_4\cdot Na_2SO_4+2KCl=4K_2SO_4+2NaCl, \quad (3)$$

а затем — сульфат калия и хлористый натрий.

Выполненные во ВНИИГе технико-экономические исследования показали перспективность этого направления, поскольку получаемый по этой технологии из мирабилита

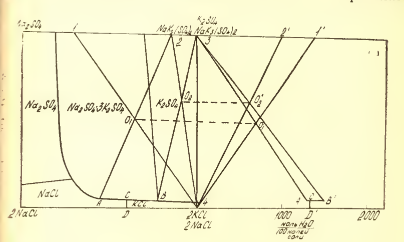


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $2KCl+Na_2SO_4=K_2SO_4+2NaCl$ в индексах Иенеке

K_2SO_4 обладает самой низкой себестоимостью по сравнению с получаемым другими методами.

Рассмотрим основные стадии технологии получения сульфата калия из сульфатного раствора, образующегося при конверсии фосфогипса. Состав сульфатного раствора, полученного после конверсии в массовых процентах: Na_2SO_4 — 14,10; K_2SO_4 — 7,04; Na_2CO_3 — 0,52; K_2CO_3 — 0,27; P_2O_5 — 0,07; H_2O — 78,0 на диаграмме рис. 2 отображен точкой 1.

Первоначально, в соответствии с реакциями (2), (3) и диаграммой (рис. 2) проанализируем последовательность конверсии сульфатного раствора хлористым калием. Точка состава смеси, точка O_1 (раствор 1+KCl) находится как пе-

ресечение лучей 1—KCl и $NaK_3(SO_4)_2$. Поэтому в результате конверсии в твердой фазе образуется глазерит, точка состава которого *2* располагается в поле K_2SO_4, а состав жидкой фазы определяется точкой *A*, равновесной с тремя твердыми фазами: глазеритом, KCl и NaCl. Соотношение сульфатного раствора состава 1 и KCl, равное отношению отрезков $\frac{O - KCl}{O_1 - 1}$ позволяет получить максимальный выход глазерита. При построении этой стадии процесса на водной диаграмме за основу берется водность раствора *A*, точка *A'*. Точка *A'* соединяется прямой с точкой начала координат проекции диаграммы, соответствующей безводным составам сульфатных солей (точка *3*). Положение точки состава системы O_1 находится на водной проекции путем проектирования этой точки на линию *A'*—3. Это точка O'_1.

Соединяя точку O'_1 с точкой безводных хлоридов (точка *4*) и продолжая ее до пересечения с линией, образующей водную проекцию системы *4*, находим точку состава сульфатного раствора 1 на водной проекции. Водность сульфатного раствора, соответствующая точке 1', составляет 1390 моль H_2O/100 мол. солей.

Водность сульфатного раствора, полученного после разложения фосфогипса,

$$\frac{\frac{78}{18}\cdot 100}{\frac{14,10}{142}+\frac{7,04}{174}+\frac{0,52}{106}+\frac{0,27}{138}} = 2950 \text{ моль } H_2O/100 \text{ мол. солей.}$$

Для уменьшения водности до 1390 моль H_2O/100 мол. солей необходима упарка сульфатного раствора. Легко определить, что объем упарки составит 413 кг H_2O на 1000 кг исходного сульфатного раствора, что равно объему предварительной упарки содо-поташного раствора в глиноземном производстве.

Стадия конверсии глазерита хлористым калием в среде промывных вод от промывки $CaCO_3$. На безводной проекции диаграммы она изобразится линией 2—KCl. Точка состава смеси, определяющая соотношение KCl и глазерита, точка O_2, находится как пересечение линии 2 — KCl с лучом B — K_2SO_4. Следовательно, при взаимодействии KCl с глазеритом в соотношениях соответствующих положению точки состава системы в поле K_2SO_4 в твердой фазе образуется K_2SO_4, в

жидкой фазе образуется K_2SO_4 и раствор состава B, равновесный с глазеритом, сульфатом калия и хлористым калием, в соотношениях, пропорциональных длинам отрезков луча $B - K_2SO_4$. Сульфат калия является товарным продуктом. Для определения необходимого количества воды на стадии конверсии глазерита, как и в предыдущем случае, строим на водной проекции диаграммы по данным растворимости точку B'. Соединим ее лучом с точкой безводных сульфатов, точкой *3*. Точка состава системы на водной проекции O'_2 находится путем проектирования точки O_2 на луч $3 - B'$. Соединив точку O'_2 с точкой состава хлоридов на водной проекции диаграммы, точкой *4*, и продолжив эту проекцию до пересечения с образующей водной проекцией, получим точку *2'*, определяющую водность подаваемого на конверсию глазерита. Она составляет 1000 молей H_2O/100 молей солей. Следовательно, такое количество воды должно быть введено в систему. Наиболее рациональным местом ввода воды является промывка $CaCO_3$. Наличие в пормывных водах отмытых сульфатных и хлоридных солей способствует конверсии глазерита.

Содержание сульфатов в растворах *A* и *B*, как это видно из диаграммы, примерно равно и составляет 5,0% от веса сухих солей. Для их обессульфачивания может быть использован $CaCl_2$ второго сорта. При обессульфачивании растворов добавка $CaCl_2$ не должна превышать 5,0% от стехиометрии. Совместный состав растворов $A+B$ отображается точкой *C*. В процессе обессульфачивания раствора *C* соотношение солей натрия и калия не изменяется. Поэтому на диаграмме обессульфачивание изображается прямой, проведенной из точки *C* перпендикулярно оси хлоридов до точки *D*. Обессульфаченный раствор, отображаемый точкой *D*, содержит в своем составе только хлориды калия и натрия.

Последние стадии процесса связаны с выделением этих солей из раствора *D* методом выпарки — вакуум-кристаллизации. Хлористый калий, выделенный вакуум-кристаллизацией возвращается на первую стадию, в процесс конверсии сульфатного раствора 1. Хлористый натрий, кристаллизующийся при выпарке хлоридных растворов, является побочным продуктом и может быть использован для производства, например, кормовой соли, для борьбы с оледенением на дорогах и т. д.

Технологическая схема переработки $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ конверсионным способом представлена на рис. 3. Там же пред-

ставлены результаты расчета материального баланса. Расходные коэффициенты на 1 т содопродуктов составляют: 1 т $CaSO_4$, 0,92 т KCl при этом получается 1,31 т K_2SO_4, 0,83 т $CaCO_3$ и 0,68 т NaCl.

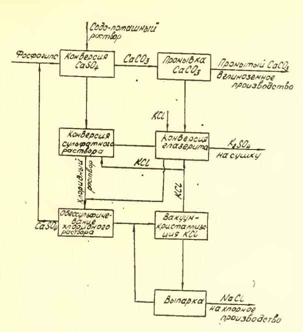


Рис. 3. Технологнческая схема переработкн фосфогнпса конверснониым способом

Выполненная предварительная технико-экономическая оценка разрабатываемой технологии, показывает целесообразность организации выпуска K_2SO_4 на этом предприятии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайиер А. И., Еремнн Н. И., Лайнер Ю. А. — В ки.: Производство глииозема. — М.: Металлургия, 1978, с. 184.

2. Лайнер Ю. А., Китлер И. Н. — В кн.: Нефелины — комплексное сырье алюминиевой промышлениости. — М.: Металлургия, 1962, с. 162.

3. Кашкаров О. Д., Соколов И. Д. — В кн.: Технологня калийных удобреиий. — Л.: Химия, 1978, с. 137.

УДК 661.832.532:546.32.226(088,8)

В. А. ХУСНУТДИНОВ, Р. С. САЙФУЛЛИН,
А. З. СУЛЕЙМАНОВА

РАСТВОРИМОСТЬ НИТРАТА МОЧЕВИНЫ В РАСТВОРАХ $MgCl_2$ И HNO_3

Одним из видов безхлорных калийных удобрений является сульфат калия, который может быть получен по реакции:

$$2KCl + MgSO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + MgCl_2.$$

Проведение одноступенчатой конверсии дает низкий выход (46%) сульфата калия. Поэтому данный процесс в настоящее время осуществляют в две стадии: сначала получают из исходных солей шенит, а из него — сульфат калия. При этом выход сульфата калия повышается до 70% [1].

При введении в данную систему мочевины получение сульфата калия можно проводить в одну ступень с выходом 84% [2]. Мочевина сильно расширяет поле кристаллизации сульфата калия, сдвигая и изменяя поля кристаллизации других солей [3, 4] за счет уменьшения активной концентрации хлорида магния в результате образования комплекса $MgCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ [3, 5]. С целью выделения мочевины из раствора и утилизации ее предлагается обработка конечного раствора азотной кислотой и переработка осадка нитрата мочевины на жидкое азотное удобрение (30% N) [6]. Для разработки процесса необходимы количественные данные о растворимости мочевины в системе

$$CO(NH_2)_2—MgCl_2—HNO_3—H_2O.$$

Растворимость в системе $CO(NH_2)_2—HNO_3—H_2O$ описана в работе [7], из которой следует, что в данной системе кристаллизуются только две твердые фазы — мочевина и нитрат мочевины $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$. В работе [8] изучалось осаждение мочевины азотной кислотой из 20%-ного раствора хлорида магния. Из сравнения этих работ следует, что хлорид магния уменьшает растворимость нитрата мочевины.

В нашей работе была исследована растворимость нитрата мочевины в растворах хлорида магния концентрацией 0—33% при избыточной концентрации азотной кислоты 0—7% и температуре 20±0,2 °С. Эксперименты проводились в колбе, снабженной мешалкой и помещенной в термостат.

Мешалка вращалась с частотой 500 $мин^{-1}$. Растворы отбирались на анализ через 14 часов перемешивания. Концентрацию хлорида магния определяли трилонометрически по иону магния, азотную кислоту — нейтрализацией 0,1 М раствором едкого натра, мочевину — формальдегидным методом.

В опытах использовали реактивы марок ЧДА. В колбу вводили заранее приготовленный раствор с определенной концентрацией хлорида магния и азотной кислоты. Нитрат мочевины получали сливанием при перемешивании в течение одного часа эквивалентных количеств растворов мочевины и азотной кислоты. Осадок отфильтровывали на воронке Бюх-

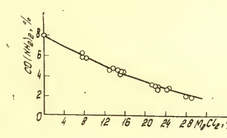


Рис. 1. Зависимость растворимости нитрата мочевины от концентрации хлорида магния

нера и промывали от маточного раствора дистиллированной водой. Приготовленный таким образом нитрат мочевины вводили в колбу в количестве, значительно превышающем его растворимость в чистой воде.

На рис. 1 представлены данные по растворимости нитрата мочевины (в пересчете на мочевину). Так как нитрат мочевины растворяется конгруэнтно, то в растворе всегда присутствует эквивалентное мочевине количество азотной кислоты. Значение pH раствора определялось индикаторной бумагой и составляло $2{,}0 \pm 0{,}2$. В описанных опытах изменение pH не обнаруживалось.

С увеличением концентрации хлорида магния растворимость нитрата мочевины сильно снижается, например, вдвое с ростом концентрации хлорида магния от 20 до 30%. Поэтому целесообразнее проводить утилизацию мочевины из конечного раствора конверсии после упаривания с выделением непрореагировавших солей.

Обработка экспериментальных данных на ЭВМ показала, что зависимость растворимости нитрата мочевины от концентрации хлорида магния описывается полиномом третьей степени:

$$y=8{,}000-0{,}301x+0{,}443\cdot10^{-2}x^2-0{,}456\cdot10^{-4}x^3,$$

где y — концентрация мочевины (мас.%);

x — концентрация хлорида магния (мас.%).

На рис. 2 представлена зависимость растворимости нитрата мочевины от концентрации азотной кислоты (при различных концентрациях хлорида магния). На оси абсцисс

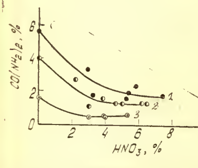


Рис. 2. Зависимость растворимости мочевины от концентрации избыточной азотной кислоты при различных концентрациях хлорида магния: *1* — конц. $MgCl_2$ 8%; *2* — конц. $MgCl_2$ 16%; *3* — конц. $MgCl_2$ 33%

показана концентрация избыточной азотной кислоты. Данные получены для концентраций хлорида магния 8,0±0,7%; 16,0±0,5% и 33,0±0,3%. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации избыточной азотной кислоты до 3—4% концентрация мочевины в жидкой фазе резко уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации избыточной азотной кислоты не вызывает существенного изменения растворимости мочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Т. 1. — Л.: Химия, 1970, с. 178.
2. Пат. № 49980 (ПНР).
3. Pieniazek T. — Chemia Stosowana, 1965, A 4, с. 415.
4. Chusnutdinow W., Pieniazek T. — Chemia stosowana, 1978, XXII, с. 2. Там же, с. 187.
5. Сулеймаикулов К. Соединения карбида с неорганическими солями. — Фрунзе: Илим. 1971, 22 с.
6. А. с. № 545582 (СССР). Опубл. в БИ, 1976.
7. Караиский И. М., Харламова В. М. — ЖПХ, 1966, с. 1869.
8. Bobrownicki W., Szustakowski M. Przemyst chemiszny. 1969, 48, 6.

УДК 661.26

В. В. ЗУБОВ, М. Б. ПОЗИНА, А. Н. СЕРОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОДГОТОВКИ НИТРОЗНОГО ГАЗА ПРОИЗВОДСТВА СЛАБОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Подготовка нитрозного газа при получении слабой азотной кислоты заключается прежде всего в обеспечении как можно более высокой степени его окисления. Степень окисления нитрозного газа по существу определяет полноту переработки газа в кислоту и ее максимальную концентрацию.

В существующем процессе получения слабой азотной кислоты окисление окислов азота в основном осуществляется в газовой фазе кислородом воздуха:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2. \qquad (1)$$

При этом степень окисления нитрозного газа перед колонной абсорбции практически не превышает 70—75%, что на 15—10% ниже проектной величины. Переработка такого недостаточно окисленного газа обусловливает в свою очередь снижение концентрации продукционной кислоты на 1—2% по сравнению с проектной. В связи с этим интенсификация процесса окисления является одной из важнейших задач.

Увеличить скорость окисления нитрозного газа можно за счет увеличения парциального давления кислорода в нитрозном газе, что связано с необходимостью увеличения подачи в систему добавочного воздуха. Однако увеличение количества добавочного воздуха вызывает, с одной стороны, перегрузку системы по газу, а с другой — приводит к снижению концентрации окислов азота в газе за счет их разбавления инертом (азот воздуха) и в конечном итоге вызывает уменьшение скорости окисления.

Одним из приемов, который может способствовать интенсификации окисления нитрозного газа, может явиться окисление окиси азота газовой фазы азотной кислотой:

$$NO + 2HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + 3NO_2. \qquad (2)$$

Скорость этого процесса значительно выше, чем гомогенное окисление кислородом [2].

Опыты по окислению нитрозного газа азотной кислотой были проведены на действующем агрегате получения слабой

азотной кислоты под давлением 7,3 ат Череповецкого азотнотукового завода.

Для окисления нитрозного газа использовали кислый конденсат концентрацией 39—42 мас. % HNO_3 из холодильников-конденсаторов. С этой целью конденсат впрыскивали через форсунку в газоход нитрозного газа перед холодильниками-конденсаторами. Температура газов в газоходе составляла около 210 °С. Количество подаваемого для окисления конденсата регулировали в пределах 0—3 м³/ч и измеряли с помощью тарированной диафрагмы.

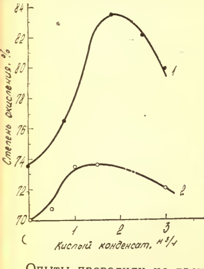


Рис. 1. Зависимость степени окисления нитрозного газа от количества кислого конденсата, подаваемого на окисление. Условия опытов: расход на агрегат, м³/ч: аммиак *1* — 5800; *2* — 4000; воздух *1* — 56000; *2* — 51000; добавочный воздух *1* — 12000; *2* — 11300; охлаждающая вода *1* — 1000; *2* — 1400; паровой конденсат на орошение кол. абсорбции: *1* — 7; *2* — 5,4

Опыты проводили на трех режимах работы технологической системы. Усредненные данные этих режимов показаны в условиях опытов (рис. 1, 2). В процессе опытов известными методами [1, 2] контролировали концентрацию продукционной азотной кислоты и состав газа на входе и выходе из колонны абсорбции в зависимости от величины расхода кислого конденсата, взятого для окисления.

Анализ результатов опытов (см. рис. 1, 2) свидетельствует, что при введении азотной кислоты в трубопровод нитрозных газов перед холодильниками-конденсаторами степень окисленности нитрозного газа перед колонной абсорбции возрастает с 70 до 73,5 (кривая *2*) и с 73,5 до 83,5 (кривая *1*), увеличиваясь максимально на 10%.

Переработка такого более окисленного газа позволяет несколько повысить концентрацию продукционной азотной

кислоты. Эти данные приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, концентрация продукционной кислоты увеличивалась в обеих сериях опытов от начальной 56,4 до конечной 57 и 57,4 мас. % HNO_3.

Было установлено, что повышение степени окисленности нитрозного газа и концентрации продукционной кислоты зависит от количества кислого конденсата, подаваемого на

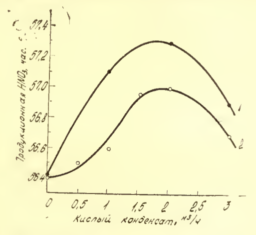


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации продукционной кислоты от количества кислого конденсата, подаваемого на окисление. Условия опытов: расход на агрегат, м³/ч: аммиак — 1 — 5200; 2 — 5800; воздух 1 — 46000; 2 — 56000; добавочный воздух 1 — 7000; 2 — 12000; охлаждающая вода 1 — 1160; 2 — 1000; паровой конденсат на орошение кол. абсорбции: 1 — 4,0; 2 — 7

окисление газа. Это оптимальное количество составило 1,5—2 м³/ч.

При окислении нитрозного газа азотной кислотой наряду с увеличением степени окисленности газа наблюдается и некоторое увеличение его концентрации в соответствии с уравнением (2).

Однако при взаимодействии кислоты с нитрозным газом, имеющим температуру около 210 °С, процесс, вероятно, является более сложным. По-видимому, наряду с гетерогенным окислением окиси азота жидкой азотной кислотой, имеет место окисление окиси азота парами азотной кислоты.

Результаты проведенных испытаний показали, что используя прием ввода азотной кислоты в поток нитрозного газа при высокой температуре, можно без значительной модернизации оборудования существующей системы производства слабой азотной кислоты улучшить подготовку нитрозного газа к абсорбции. Это позволяет при дальнейшей переработке нитрозного газа повысить концентрацию продукционной азотной кислоты. В наших опытах концентрация продукционной кислоты увеличилась примерно на 1 мас. % HNO_3. С целью получения более высоких показателей в процессе окисления следует применять продукционную азотную кислоту концентрацией 57—59 мас. % HNO_3, так как в присутствии последней движущая сила процесса окисления должна значительно возрасти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. — М.: Химия, 1970, 426 с.

2. Панов В. П. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. — Л., 1968, 25 с. (ЛТИ им. Ленсовета).

УДК 661.56:541.123

В. П. ПАНОВ, В. С. ЧУПАЛОВА, Л. Я. ТЕРЕЩЕНКО

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $HNO_x—NO_x—H_2O$

Абсорбция окислов азота сопровождается не только химическим взаимодействием NO_2 (N_2O_4) с водой, но и образованием азотистой кислоты, «физическим» растворением окислов азота. Ранее [1] принимали без достаточных оснований, что образующаяся при абсорбции NO_x азотистая кислота быстро разлагается и не влияет на кинетику образования HNO_3, так же, как и растворенные окислы азота. Однако проведенное нами исследование [2] позволило установить существенное влияние недоокисленных форм соединений азота в растворе на кинетику и механизм процесса.

Отклонение действительного хода процесса от стехиометрического уравнения:

$$3NO_2+H_2O=2HNO_3+NO \quad (1)$$

обусловлено в первую очередь сложным характером количественного и качественного изменения содержания недоокисленных форм соединений азота (HNO_2, HNO_3, NO_2, N_2O_4) в жидкой фазе в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Исследования равновесия в системе HNO_x—NO_x—H_2O проводили, за исключением работы [3], без учета фактического состава жидкой фазы, что явилось отчасти следствием отсутствия надежных методов раздельного определения соединений азота в жидкой фазе. Данные же в работе [3] ограничены весьма узким интервалом изменения концентрации азотной кислоты.

Нами исследовано динамическим методом равновесие в системе при изменении парциального давления NO_x в газе в интервале $0{,}02$—$1{,}1\cdot10^5$ Па и степени окисленности 10—99% при 273—323 К. Контроль установления равновесия осуществляли по неизменности состава жидкой фазы во времени.

Анализ газа проводили по методике [4], а жидкой фазы — на общую кислотность в пересчете на HNO_3 (C_{HNO_x}, массовое содержание в %) ацидиметрически и содержание окислительно-восстановительных эквивалентов окислов азота и азотистой кислоты в единице массы раствора перманганатометрией (*Д*, экв/кг). Для оценки влияния различных факторов на равновесные составы фаз, а также расчетов равновесия на основе опытных данных в соответствии с методикой, описанной в [5], были получены математические зависимости, связывающие составы газовой и жидкой фаз и температуру:

$$C_{HNO_x}=46{,}1-21A+3907/T-58P-0{,}237A^2+5089A/T-$$

$$-4{,}43AP+44090/T^2+21550P/T-8{,}77P^2, \quad (1)$$

$$Д=-2{,}32+3{,}744P-3{,}004\cdot10^{-2}t+0{,}1876C-6{,}01\cdot10^{-2}Pt+$$

$$+1{,}953\cdot10^{-3}PC-1{,}114\cdot10^{-5}tC-1{,}25P^2+0{,}6828P^3+$$

$$+8{,}165\cdot10^{-4}t^2-5{,}887\cdot10^{-6}t^3-4{,}161\cdot10^{-3}C^2+2{,}897\cdot10^{-5}C^3, \quad (2)$$

где *C* — суммарное массовое содержание азотной кислоты и окислов азота в пересчете на HNO_3, %;

Д — суммарное содержание недоокисленных форм окислов азота в растворе, экв/кг;

$A = \lg \frac{P_{NO}}{P^{3}_{NO_2+2N_2O_4}}$, P_{NO} и $P_{NO_2+2N_2O_4}$ — парциальные давления NO ($NO_2+2N_2O_4$), Па·10^{-5};

P — суммарное парциальное давление окислов азота, Па·10^{-5};

T — температура, К;

t — температура, °С.

Погрешность расчетов по уравнению (1) ±3 отн. %, по уравнению (2) —10 отн. % при степени надежности 0,95.

Анализ полученных результатов (рис. 1) свидетельствует, что при постоянной степени окисленности с ростом парциаль-

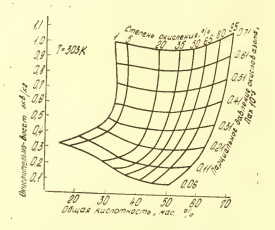


Рис. 1. Зависимость содержания недоокисленных форм соединений азота в жидкой фазе от общей кислотности раствора в пересчете на HNO_3 при разных составах нитрозного газа

ного давления NO_x возрастает значение общей кислотности, но темп роста в изученном интервале изменения разный. Например, рост P_{NO_x} с $6 \cdot 10^{-3}$ до $3{,}1 \cdot 10^{4}$ Па при $\alpha = 95\%$ приводит к увеличению общей кислотности ~ с 52 до 66%, в то время как дальнейшее увеличение P_{NO_x} вплоть до $7{,}1 \cdot 10^{4}$ Па — к приросту кислотности только на 5%. Экспериментальные данные подтвердили известное положение о преимущественном влиянии двуокиси азота в газе на концентрацию кислоты, особенно в области концентраций кислоты менее

40 мас. %. Присутствие в газе окиси азота снижает концентрацию кислоты, причем, наиболее существенно ее влияние сказывается при концентрациях кислоты более 50—55%.

Изменение качественного состава растворенных соединений азота в зависимости от состава нитрозного газа можно проследить, рассматривая одновременное изменение и общей кислотности растворов, и количества недоокисленных форм растворенных окислов азота. Изменение величины *Д* имеет сложный характер в зависимости от концентрации азотной кислоты, особенно при низких парциальных давлениях NO_x (менее $3 \cdot 10^4$ Па). В общем случае обнаруживаются два перегиба с максимумом в области содержания HNO_3 менее $\sim 30\%$ и минимум — в интервале 40—50% HNO_3. С учетом роста общей кислотности жидкой фазы и наличия сложного характера изменения величины *Д* при P_{NO_x}—const можно говорить об изменяющемся составе растворенных окислов азота. Об этом свидетельствует и изменение цветности растворов. При общей кислотности до 40% растворы практически бесцветны. При дальнейшем увеличении кислотности они приобретают голубовато-зеленоватый оттенок, переходящий в желтоватый или красно-бурый цвет. Наличие значительных количеств недоокисленных форм соединений азота в растворе с содержанием HNO_3 до 30—40% при бесцветности растворов свидетельствует о существовании в этих растворах достаточно устойчивой азотистой кислоты. При больших значениях C_{HNO_x} в растворах происходит накопление N_2O_3 и N_2O_4, частично и взамен HNO_2. Таким образом, причиной отклонений механизма взаимодействия окислов азота с водой от суммарного уравнения образования азотной кислоты является в первую очередь неодинаковая устойчивость HNO_2 в растворах с различной концентрацией HNO_3 и окислов азота. Если принять во внимание резкое увеличение *Д* с ростом P_{NO_x} при α—const, особенно при $C_{HNO_3} > 55\%$, и незначительное изменение общей кислотности, то следует вывод, что при повышении парциального давления окислов азота в значительной мере протекают процессы «физического» растворения окислов азота и в меньшей — процессы кислотообразования.

Очевидно, что температура также оказывает существенное влияние на механизм процесса по причине большой зависимости от нее растворимости NO_x и HNO_2. Содержание недоокисленных форм соединений азота в растворах с повы-

шением температуры снижается, причем, наибольшее влияние приходится на область ниже 293 К (рис. 2).

Закономерности изменения содержания азотной кислоты от температуры несколько отличны для разных концентра-

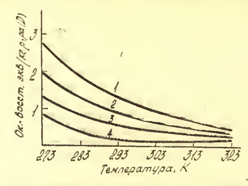


Рис. 2. Влияние температуры на содержание окислительно-восстановительных эквивалентов $\alpha_{NO_x}=65\%$ и парциальном давлении окислов азота: 1 — $6{,}6\cdot10^4$ Па; 2 — $4{,}6\cdot10^4$ Па; 3 — $3{,}1\cdot10^4$ Па; 4 — $1{,}1\cdot10^4$ Па

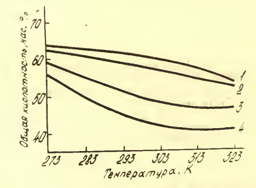


Рис. 3. Зависимость общей кислотности растворов азотной кислоты от температуры при степени окисленности $NO_x=65\%$ и парциальном давлении окислов азота: 1 — $4{,}6\cdot10^4$ Па; 2 — $3{,}1\cdot10^4$ Па; 3 — $1{,}1\cdot10^4$ Па; 4 — $1\cdot10^3$ Па

ционных интервалов. С ростом температуры концентрация азотной кислоты снижается, но темп и характер изменения содержания HNO_3 различен для двух областей — выше и

ниже 55% HNO_3 (рис. 3). Например, при $P_{NO_x}=4{,}6\cdot10^4$ Па и степени окисленности 65% повышение температуры с 273 до 313 К снижает общую кислотность на 7%, а при $P_{NO_x}=1{,}1\cdot10^4$ Па и том же значении α — уже на 12%.

При одном и том же составе газа максимальное содержание «чистой» азотной кислоты (т. е. за вычетом растворенных окислов азота в пересчете на N_2O_4 или N_2O_3) приходится на область температур 20—35°С. Причем увеличение парциального давления NO_x и степени окисленности сдвигает область оптимальных температур в сторону больших T при $C_{HNO_3}>55\%$. При концентрациях же азотной кислоты 50—55% температура оказывает в целом небольшое влияние на изменение равновесной концентрации HNO_3 в растворе, но в то же время существенно изменяется растворимость окислов азота. Полученная закономерность согласуется с данными [3, 6].

Таким образом, растворенные недоокисленные формы соединений азота оказывают существенное влияние на механизм кислотообразования, а применение повышенных давлений в зоне абсорбции NO_x благоприятствует только интенсификации скорости окисления окиси азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Изд. 3-е. — М.: Химия, 1970, с. 494.

2. Панов В. П., Чупалов В. С., Губарев В. Б., Терещенко Л. Я. — ЖПХ, 1979, № 9, с. 2101.

3. Куча М. И., Зубов В. В., Терещенко Л. Я., Панов В. П., Юрасов А. В. — В кн.: Новое в организации, технике и технологии текстильной и легкой промышленности.— Л.: изд. ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1976, т. 17, с. 3—24.

4. Чупалов В. С., Панов В. П., Терещенко Л. Я., Серов А. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 129—137.

5. Чупалов В. С., Майоркин С. Г. — В кн.: Технология минеральных удобрений. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1978, с. 83—88.

6. Коивисар В. И., Печенко Т. И. — В кн.: Кинетика абсорбционных процессов. — Харьков: Высшая школа, 1976, с. 50—61.

УДК 661.632:541.123.

Г. А. МОРОЗОВА, Л. И. АКИМОВ, Б. А. КОПЫЛЕВ *

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ АПАТИТА

Все известные способы кристаллизации нитрата кальция из азотнофосфатных растворов, образующихся при разложении природных фосфатов азотной кислотой, предполагают такое аппаратурное оформление узла кристаллизации, в котором процессы отвода тепла и образования твердой фазы — кристаллов нитрата кальция — совмещены, т. е. осуществляются одновременно в одном и том же аппарате [1].

По принципу организации теплоотвода их можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы, в которых отвод тепла осуществляется через стенку теплообменника. Охлаждающие поверхности в процессе работы быстро зарастают слоем осадка. Из-за сильной инкрустации теплообменной поверхности резко снижается коэффициент теплопередачи. Поэтому приходится устанавливать на каждой технологической линии по несколько аппаратов, которые поочередно охлаждают и пропаривают. Частые остановки оборудования делают процесс полунепрерывным. Для того чтобы выдержать нужное время кристаллизации с целью получения хорошо фильтрующейся суспензии и уменьшить количество чисток, охлаждающие поверхности делают с большим запасом, увеличивая тем самым объем аппаратов и производственные площади [2, 3].

Ко второй группе относятся способы, в которых отвод тепла осуществляется при контактировании раствора с хладоагентом — предварительно охлажденной органической жидкостью, несмешивающейся с азотнокислотной вытяжкой. В качестве носителя холода используют, например, уайтспирит, пропан, фреон и другие легко кипящие жидкости. Вследствие интенсивного теплообмена производительность кристаллизаторов увеличивается в десятки раз [4]. Существенными недостатками этих процессов является циркуляция больших количеств органических жидкостей, образование трудноочищаемых стоков. Кроме этого, появляются дополнительные трудности, связанные с пожароопасностью процесса.

---

* Работа выполнена при участии канд. техн. наук Б. А. Дмитревского.

Известно [6, 7], что системы, содержащие нитрат кальция и фосфорную кислоту, склонны образовывать пересыщенные растворы, которые обладают высокой устойчивостью. При охлаждении таких растворов самопроизвольная кристаллизация нитрата кальция не наблюдается. В литературе встречаются сведения об использовании в качестве хладоагента фосфорной кислоты (составной части азотнокислотной вытяжки). Сведения эти носят качественный характер [5].

Ниже приводятся результаты исследования, имевшего своей целью получение количественной характеристики переохлаждения (пересыщения) азотнофосфорнокислотных растворов, образующихся при азотнокислотной переработке природных фосфатов.

Для оценки возможности переохлаждения азотнокислотной вытяжки апатитового концентрата определена визуально-политермическим способом степень переохлаждения растворов, полученных разложением апатита 55%-ной азотной кислотой, взятой в количестве 120% от стехиометрической нормы, отфильтрованных от нерастворимого остатка и содержащих разные количества нитрата кальция, т. е. при разной степени выделения его из раствора.

Результаты проведенных опытов представлены в таблице.

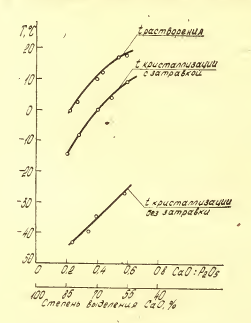
Экспериментальные данные показывают, что азотнокислотная вытяжка с увеличением степени выделения нитрата

Температуры растворения и кристаллизации нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки — апатита различного состава

№ раствора	Состав раствора, %			Степень выделения кальция, %	Температура кристаллизации при введении затравки * $t_{кр}$, °С	Температура растворения $t_{р}$, °С	Δt	Температура кристаллизации без введения затравки, °С
	CaO	P_2O_5	CaO/P_2O_5					
1	9,78	16,8	0,564	57,3	9,2	16,8	7,6	—27,0
2	7,85	19,68	0,398	70	3,6	11,4	7,8	—33,5
3	7,3	20,45	0,354	73,3	—2,4	9,0	11,4	—38,5
4	5,75	22,7	0,254	81	—9,2	1,8	11,0	—41,6
5	4,95	23,75	0,208	85	—14,7	—1,1	15,8	—43,5

* Затравка $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ вводилась в количестве ~0,005 г на 100 г раствора при температуре на 1—2 °С ниже температуры растворения нитрата кальция.

кальция, т. е. с уменьшением содержания кальция в растворе более склонна к переохлаждению. Так, с увеличением степени выделения нитрата кальция от 57,3 до 85%, т. е. с уменьшением содержания CaO в растворе с 9,78 до 4,95% Δt возрастает с 7,6 до 15,8°. Это, по-видимому, связано не только с увеличением вязкости раствора вследствие уменьшения тем-



Изменение температуры кристаллизации нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки апатита в присутствии и отсутствии затравки нитрата кальция в зависимости от содержания кальция в растворе (составы растворов приведены в таблице)

пературы выделения нитрата кальция, но и с увеличением стабильности раствора вследствие приближения его к равновесию.

При охлаждении азотнокислотной вытяжки в отсутствие затравки четырехводного нитрата кальция она склонна к значительно более глубокому переохлаждению. При степени выделения кальция из раствора на 85% температура кри-

сталлизации нитрата кальция в присутствии затравки равна 14,7 °С.

Без введения затравки такой раствор возможно охладить до —43,5° до начала кристаллизации из него нитрата кальция. Для наглядного представления о влиянии затравки на рисунке показаны кривые для температур растворения и кристаллизации нитрата кальция в отсутствие и в присутствии затравки из азотнокислотной вытяжки апатита с различной степенью выделения из нее кальция. Переохлаждение представлено разностью температур растворения и кристаллизации нитрата кальция.

Полученные количественные характеристики переохлаждения азотнофосфатных растворов могут быть полезны при управлении кристаллизацией нитрата кальция в процессе его вымораживания. Замена органического хладоагента переохлажденным нитрофосфатным раствором делает процесс пожаробезопасным и позволяет организовать выделение нитрата кальция по способу, в котором теплоотвод и непосредственно кристаллизация разделены и осуществляются в разных аппаратах [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ромашова Н. Н. — Химическая промышленность за рубежом, 1973, № 2, с. 3—14. Там же, 1968, с. 46—54.
2. Пат. 93675 (Франция).
3. Пат. 33845 (ГДР).
4. Пат. 156125 (ЧССР).
5. Phosphorus and potassium, 1973, N 64, p. 43.
6. Ван Ли-шэи. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1962, 19 с. (ЛТИ им. Ленсовета).
7. Морозова Г. А., Вундервальд Н. Л. — В кн.: Технология минеральных удобрений. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 110—112.
8. А. с. 639840 (СССР). Опубл. в БИ 1978, № 48.

УДК 661.56+661.634.2

Е. Б. ЯРОШ, Б. А. ДМИТРЕВСКИЙ,
Н. В. ДМИТРИЕВА, Е. Н. АБДУЛЛАЕВА

О ПЕРЕРАБОТКЕ ХУБСУГУЛЬСКИХ ФОСФОРИТОВ В СЛОЖНЫЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ

Возрастающие потребности сельского хозяйства стран СЭВ в минеральных удобрениях предопределяют необходимость расширения сырьевой базы туковой промышленности за

счет вовлечения в производство бедных необогащенных фосфоритов, в частности, руд Хубсугульского месторождения (Монгольская Народная Республика). Высокое содержание в них карбонатов (до 17% CO_2) и соединений магния (до 8% MgO) затрудяет прямую кислотную переработку в удобрения [1].

Ранее нами была показана возможность азотносернокислотной переработки Хубсугульских фосфоритов на сложные удобрения с содержанием около 50% водорастворимых фосфатов. С целью повышения содержания водорастворимых фосфорных соединений в удобрении нами предложено проводить азотнокислотную переработку фосфатного сырья с выводом из системы нитрата магния, а не его фосфатов, как это принято в известных процессах. Благодаря этому получаются более чистые азотнофосфатные растворы, при аммонизации которых образуются пульпы, содержащие практически весь фосфор в водорастворимой форме. Указанный эффект достигается за счет первоначального разложения высококарбонатной руды циркулирующим раствором нитратов магния и аммония с добавлением некоторого количества азотной кислоты. Полученная пульпа нейтрализуется газообразным аммиаком и фильтруется. Осадок, из которого практически полностью выделены соединения кальция, доразлагается азотной кислотой и перерабатывается в нитроаммофоску азотносернокислотным методом [2]. Фильтрат частично возвращается в цикл для декарбонизации руды, частично выводится из системы и используется для получения комплексных удобрений.

В работе использовали руду Хубсугульского месторождения состава (мас. %): P_2O_5 — 20,5; CaO — 40,5, MgO — 7,7, Fe_2O_3 — 0,9, Al_2O_3 — 0,1, F — 1,4, CO_2 — 17,0 и нерастворимый остаток — 10,2 (отношение $MgO : P_2O_5 = 37,6\%$).

Декарбонизацию проводили в трехгорлом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, и помещенном в термостат. Контроль pH пульпы в процессе аммонизации производили на pH-метре ЛПУ—01. Разделение жидкой и твердой фаз осуществляли по стандартной методике [3]. Химический анализ осадков и растворов на основные компоненты проводили известными методами [4].

Для декарбонизации руды использовали смеси азотной и фосфорной кислот, получаемые в виде полупродукта в азотносернокислотном способе. Концентрацию азотной кислоты в смеси изменяли в пределах от 20 до 30% HNO_3, фосфорной

кислоты от 25 до 13% P_2O_5. Длительность взаимодействия руды с кислым раствором составляла 60 минут. Установлено, что повышение нормы азотной кислоты в смеси от 125 до 150% от стехиометрии на разложение карбонатов приводит к увеличению степени перехода основных компонентов в жидкую фазу (таблица). Степень извлечения в раствор соединений магния составляет при этом около 100% независимо от условий осуществления процесса, а фосфатной части 81,2—88,5%.

Влияние концентрации смеси азотной и фосфорной кислот на процесс разложения руды (температура 60 °С)

Норма кислот % от стехиометрии	Ж : Т	Содержание в исходном растворе			Состав жидкой фазы, %			Степень перехода в жидкую фазу		
		HNO_3	P_2O_5	MgO	P_2O_5	CaO	MgO	P_2O_5	CaO	MgO
125	2:1	20	12	0	13,5	8,5	2,6	87,0	61,6	97,8
147	2:1	25	12	0	13,5	9,2	2,65	88,5	65,8	100
150	2:1	25	13	0	13,7	9,3	2,65	85,7	66,4	100
150	2:1	30	9	0	10,8	8,9	2,65	81,2	63,5	100
120	4:1	10	5	10	5,6	2,8	0,96	45,2	33,7	60,7
120	4:1	10	6	10	6,0	3,4	1,0	50,0	41,0	63,8

Понижение концентрации азотной кислоты в смеси путем ввода раствора нитрата аммония дает возможность снизить степень перехода фосфорного ангидрида в жидкую фазу до 50—45%. В качестве оптимальной нормы азотной кислоты, позволяющей достаточно полно разложить карбонаты при минимальном переходе в раствор фосфорных соединений, может быть принята норма около 100% от стехиометрического количества на разложение карбонатов (рис. 1). Изменение температуры в пределах от 25 до 80 °С не оказывает существенного влияния на изменение степени перехода в раствор основных компонентов фосфатного сырья (рис. 2). С целью обеспечения достаточно высокой скорости процесса при малой степени извлечения фосфорного ангидрида может быть рекомендована температура 60 °С.

Для уменьшения потерь фосфорного ангидрида с выводимым из системы раствором нитрата магния пульпа перед фильтрованием подвергается аммонизации. В процессе ам-

монизации фосфорный ангидрид, перешедший в раствор на стадии кислотной обработки фосфатного сырья, связывается с ионами кальция в дикальцийфосфат, выпадающий в твердую фазу. Установлено, что выделение в твердую фазу дикальцийфосфата практически заканчивается при pH=3,5—

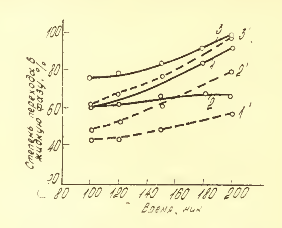


Рис. 1. Влияние нормы кислот на декарбонизацию руды: *1* — раствором смеси азотной и фосфорной кислот (Ж : Т=2 : 1); *1'* — смесью азотной кислоты с нитратом; *1*, *1'* — P_2O_5, *2*, *2'* — CaO, *3*, *3'* — MgO

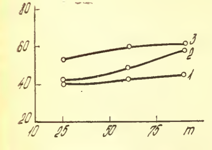


Рис. 2. Влияние температуры процесса на декарбонизацию руды (норма HNO_3 — 100% от стехиометрии, Ж : Т=10 : 1): *1* — P_2O_5; *2* — CaO; *3* — MgO

4,0. Повышение pH свыше 4 приводит к выделению в твердую фазу также и фосфата магния. Полученный в оптимальных условиях обезмагненный осадок содержит: 23,5% P_2O_5, 23,2% CaO и 5,9% MgO. Отношение в нем MgO : P_2O_5 в 2—3 раза меньше, чем в исходном фосфатном сырье. После обработки осадка азотной кислотой в количестве, необходи-

мом для получения удобрения с отношением $N:P_2O_5=0,5:1$ и 1:1 в течение 60 минут при температуре 60 °C с последующим осаждением кальция в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ серной кислотой (93% H_2SO_4) в присутствии оборотного раствора — смеси азотной и фосфорной кислот и отделения фосфогипса, получен раствор, содержащий 14,6—23% P_2O_5, 0,58—0,73% CaO, 1,54—2,72% MgO. После аммонизации этого раствора до pH=4,5 содержание водорастворимого фосфорного ангидрида в полученной пульпе составляет от 78 до 94% в зависимости от условий декарбонизации сырья. В готовом продукте — нитроаммофоске марки 1:1:1 содержится около 51% питательных веществ. Доля водорастворимых фосфатов в нем колеблется от 78 до 92,7%, а усвояемых фосфатов соответственно от 90 до 95,6%.

Проведенные исследования свидетельствуют, что по предлагаемой технологии из сырья низкого качества могут быть получены удобрения, отвечающие ГОСТу на продукты, производимые из апатитового концентрата.

Расходные коэффициенты на 1 т нитроаммофоски составляют (т): фосфорита 0,7—0,8, азотной кислоты (мнг.) 0,6—0,65, серной кислоты (мнг.) 0,52—0,55, аммиака (99,6% NH_3) 0,21—0,22, хлористого калия (60% K_2O) 0,3—0,4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильин А. В. Хубсугульский фосфоритоносный бассейн. — М.: Наука, 1973, 166 с.
2. А. с. № 552325 (СССР). Опубл. в БИ, 1977, № 12.
3. Гинзбург Э. Н., Мельник В. И. Методы расчета основных технологических параметров ленточного вакуум-фильтра. — М.: Химия, 1961, 6 с.
4. Методы анализа фосфатного сырья фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М.: Химия, 1975, 218 с.

УДК 661.632:541.123

Б. К. КУАНЫШБАЕВ, Б. А. ДМИТРЕВСКИЙ, Б. А. КОПЫЛЕВ, З. М. ГОЛОВИНА *

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КОВДОРСКОГО АПАТИТА

Потребность туковой промышленности в расширении фосфатно-сырьевой базы предопределяет целесообразность про-

* Работа выполнена при участии Е. Б. Ярош.

ведения исследований по вовлечению ковдорского апатитового концентрата в производство сложных удобрений.

Учитывая минералогические особенности ковдорского флотоконцентрата, в частности, наличие в нем растворимого в кислотах силиката магния, наиболее экономичным и перспективным представляется азотнокислотный метод переработки по схеме с вымораживанием нитрата кальция [1, 2]. В связи с ограниченностью литературных данных [2, 3] для организации вымораживания нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки ковдорского апатита необходимо дополнительно получить сведения о свойствах растворов, образующихся на этой стадии технологического процесса, склонности этих растворов к пересыщению, скорости растворения и кристаллизации из них нитрата кальция.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования визуально-политермическим методом [4] растворимости и пересыщения нитрата кальция в растворах, образующихся при азотнокислотном разложении ковдорского апатитового концентрата. В опытах использовали искусственные растворы, отвечающие по содержанию основных компонентов (CaO, P_2O_5, HNO_3) натуральным вытяжкам из апатита, и азотнокислотные вытяжки, полученные разложением ковдорского флотоконцентрата (P_2O_5 — 34,5%, CaO — 46,6%, MgO — 8,3%, SiO_2 — 4,2%, Fe_2O_3 — 0,75%, Al_2O_3 — 0,44% и F — 0,92%) 54%-ной азотной кислотой в количестве 110—130% от стехиометрического количества на CaO. Из азотнокислотных вытяжек выделяли 60—90% нитрата кальция охлаждением до различных температур и определяли физико-химические свойства полученных маточных растворов.

На рис. 1 показаны политермы температур растворения и кристаллизации нитрата кальция для искусственных и реальных растворов, указанных в таблицах 1 и 2. Как видно из приведенных графиков, кривые растворения и кристаллизации для искусственных и реальных растворов в изученном интервале параметров (температура и отношение $CaO : P_2O_5$) не имеют перегибов, что указывает на устойчивость твердой фазы — $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ как в пересыщенном состоянии (при кристаллизации), так и при растворении. Для растворов, полученных разложением ковдорского флотоконцентрата 110%-ной нормой азотной кислоты, с понижением температуры от 33,6 до 4,1 °С растворимость нитрата кальция уменьшается от 14,4 до 5,65% в пересчете на CaO, что соответствует отношению $CaO : P_2O_5$ в растворе 1,35 и 0,24.

Таблица 1

Температура растворения и кристаллизации нитрата кальция из искусственных растворов

Состав растворов, мас. %				Температура t, °C		Δt	Степень выделения нитрата кальция, %
CaO	P_2O_5	$HNO_{3\,своб.}$	CaO/P_2O_5	кристаллизации, $t_{кр}$	растворения, $t_р$		
		Норма HNO_3 — 110%					
15,9	12,1	3,6	1,31	25,7	34,0	8,3	0
10,6	20,3	6,0	0,52	12,9	20,2	7,7	60
8,98	20,3	6,0	0,39	6,2	17,5	11,3	70
6,85	26,1	7,7	0,26	1,2	12,8	11,6	80
		Норма HNO_3 — 120%					
14,90	11,4	6,7	1,31	23,3	32,8	8,8	0
9,4	18,1	10,7	0,52	11,5	18,3	6,8	60
7,8	20,1	11,9	0,39	5,1	15,1	10,2	70
5,8	22,5	13,3	0,26	−1,3	12,3	13,3	80
		Норма HNO_2 — 130%					
14,1	10,7	9,5	1,31	22,8	31,5	8,7	0
8,7	16,6	14,7	0,52	11,2	17,8	6,6	60
7,2	18,3	16,2	0,39	4,6	14,7	11,2	70
5,35	20,3	18,0	0,26	−4,3	9,4	13,7	80

Азотнокислотный раствор, насыщенный при 40 °C и содержащий 14,4% CaO ($CaO : P_2O_5 = 1{,}35$), может быть переохлажден на 10,4 °C без выделения из него нитрата кальция, а раствор, содержащий 6,85% CaO ($CaO : P_2O_5 = 0{,}32$), отвечающий по своему составу маточному раствору, после выде-

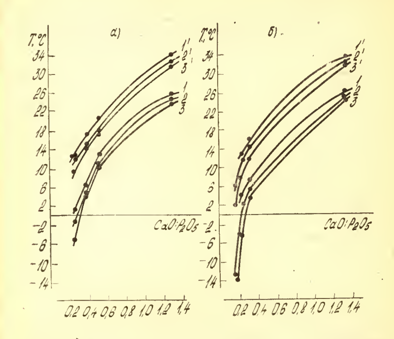


Рис. 1. Температуры растворения (*1′*, *2′*, *3′*) и кристаллизации (*1*, *2*, *3*) нитрата кальция из искусственных (*а*) и реальных (*б*) азотнофосфорнокислотных растворов. Норма HNO_3: *1* — 110%, *2* — 120%, *3* — 130% от стехиометрического количества на CaO

ления 76,3% нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки, является насыщенным при 16 °C. Для начала выделения из него нитрата кальция требуется переохлаждение на 8,3 °C. Уменьшение переохлаждения раствора с меньшим содержанием CaO связано, по-видимому, с уменьшением вязкости системы за счет снижения содержания в растворе нитрата кальция. При еще большей степени выделения из раствора нитрата кальция, например, до содержания в растворе 5,65% CaO, температура насыщения соответствует 4,1 °C, а переохлаждение составляет 8,9 °C. По-видимому, в этом случае

преобладающее влияние на вязкость системы оказывает низкая температура раствора, что и ведет к значительному увеличению переохлаждения (см. табл. 2).

Таблица 2

Температура растворения и кристаллизации нитрата кальция из растворов, полученных при азотнокислотной переработке ковдорского апатита (концентрация HNO_3 — 54%)

Состав растворов, мас. %					Температура t, °C		Δt	Степень выделения нитрата кальция, %
CaO	P_2O_5	MgO	SiO_2	CaO/P_2O_5	$t_{кр}$	$t_р$		
Норма HNO_3 — 110 %								
14,4	10,8	0,76	0,26	1,35	26,2	33,6	7,6	0
6,85	21,4	1,45	0,52	0,32	7,7	16,0	8,3	76,3
5,65	23,1	1,55	0,56	0,24	4,1	13,0	8,9	78,5
Норма HNO_3 — 120%								
14,1	10,4	1,1	0,2	1,35	25,2	32,5	7,3	0
7,0	21,2	2,2	0,4	0,33	5,2	14,4	9,2	75,5
5,7	23,0	2,4	0,44	0,25	2,0	12,0	10,0	81,5
4,6	25,0	2,65	0,5	0,18	−12,5	6,0	18,5	86,6
Норма HNO_3 — 130%								
13,3	9,8	0,97	0,13	1,35	24,5	31,5	7,0	0
5,9	18,9	1,8	0,25	0,31	3,8	12,0	8,2	77,0
4,6	20,4	2,0	0,28	0,22	− 4,3	8,0	12,2	83,7
3,9	21,6	2,2	0,3	0,18	−14,0	2,1	16,1	88,0

Для более разбавленных азотнофосфорнокислотных растворов, полученных применением 130%-ной нормы азотной кислоты, при снижении концентрации CaO в растворе от 13,3 до 3,9% состояние насыщения достигается при температуре 31,5 и 2,1 °C, а переохлаждение увеличивается от 7,0 до 16,1 °C.

Для реальных растворов, полученных разложением ковдорского флотоконцентрата, во всем изученном диапазоне

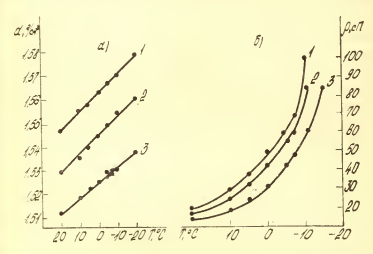


Рис. 2. Влияние температуры на плотность (*а*) и вязкость (*б*) нитратнофосфатных растворов, полученных разложением ковдорского флотоконцентрата 54%-ной HNO_3, взятой в количестве 120% от стехиометрического количества на CaO. Степень выделения нитрата кальция: *1* — 75,5%, *2* — 81,5%, *3* — 86,6%

норм азотной кислоты (от 110 до 130%) и соотношений $CaO:P_2O_5$ температура растворения нитрата кальция при одинаковой степени выделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ несколько выше, чем в искусственных растворах (см. табл. 1 и 2), что объясняется понижением растворимости нитрата кальция в азотнофосфорнокислотном растворе, содержащем нитрат магния [5].

На рис. 2 приведены данные по изменению плотности и вязкости нитратнофосфатных растворов, полученных из ковдорского флотоконцентрата. Вязкость определяли на вискозиметре ВПЖ, а плотность растворов — с помощью пикно-

метра объемом 50 см³, предварительно откалиброванного на воде. Понижение температуры от 20 до —20°С приводит к увеличению плотности растворов на 0,02—0,04 г/см³ и вязкости в 6—9 раз в зависимости от нормы азотной кислоты, взятой на разложение и степени вымораживания нитрата кальция. Следует отметить, что вязкость реальных растворов вдвое выше вязкости искусственных растворов, что предопределяется наличием в них кроме нитрата кальция также и нитрата магния и соединений кремния (см. табл. 2). Увеличение степени вымораживания растворов от 60 до 86,6% приводит к уменьшению и плотности (в 1,01—1,02 раза), и вязкости (в 1,5—2 раза) растворов (см. рис. 2). Влияние нормы азотной кислоты, взятой для разложения природного фосфата в интервале 110—130% от стехиометрии на CaO аналогично влиянию степени вымораживания. Полученные новые данные о свойствах растворов системы $CaO—P_2O_5—$ $—N_2O_5—H_2O$ могут служить основанием для оптимизации кристаллизации нитрата кальция при использовании в качестве фосфорного сырья флотоконцентрата ковдорского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. — Л.: Химия. Т. 2, 1974.
2. Акимов Л. И., Морозова Г. А., Копылев Б. А., Дмитревский Б. А. — ЖПХ, 1978, № 11, с. 2420—2424.
3. Дмитревский Б. А., Ярош Е. Б., Ахметов А. С. и др. — ЖПХ, 1978, № 8, с. 1882—1885.
4. Морозова Г. А., Копылев Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, с. 40—42.
5. Хамский Е. В. Перемыщения растворов. — Л.: Наука, 1975, с. 100.

УДК 631.893.12

О. И. ФАДЕЕВА, Б. А. ДМИТРЕВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ АММОНИЗАЦИИ АЗОТНОФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ КОВДОРСКОГО АПАТИТА

При получении сложных концентрированных удобрений азотнокислотным разложением ковдорского апатита по схеме с вымораживанием нитрата кальция качество продукта в зна-

чительной степени определяется условиями аммонизации азотнофосфатных растворов. Для выбора оптимального режима процесса аммонизации необходимы данные о составе твердых и жидких фаз аммонизированных нитратнофосфатных растворов, содержащих соединения магния и кремнекислоты.

Представленные ниже результаты исследований являются продолжением работы [1], проведенной ранее, и имеют своей целью изучение процесса аммонизации в более широком интервале варьирования параметров технологического процесса.

В работе использовали ковдорский флотоконцентрат состава (мас. %): P_2O_5 — 34,5; CaO — 46,6; MgO — 6,3; SiO_2 — 4,2; F — 0,92. После разложения его 54%-ной азотной кислотой (норма 110% от стехиометрического количества на CaO и MgO в сырье) при температуре 40 °C в течение часа полученную азотнокислотную вытяжку охлаждали до температуры —15 °C и отделяли нитрат кальция. Степень вымораживания составляла 92%. После смешения раствор имел следующий состав (мас. %): P_2O_5 — 14,0; CaO — 1,56; MgO — 1,27; SiO_2 — 0,3; R_2O_3 — 0,27.

Аммонизацию азотнофосфатного раствора изучали в интервале $pH = 2{,}0 \div 5{,}5$ при температуре 80 и 90 °C. Определение CaO, MgO, SiO_2, P_2O_5 проводилось стандартными методами [2].

Результаты исследований представлены в таблицах 1, 2.

Повышение температуры от 80 до 90 °C приводит к увеличению степени перехода в твердую фазу фосфорного ангидрида, что связано, очевидно, с меньшей растворимостью фосфатов кальция и полуторных окислов при более высоких температурах и более полным осаждением их в твердую фазу.

Примеси соединений кальция и магния переходят в твердую фазу при аммонизации азотнофосфатного раствора при температурах 80 и 90 °C при pH, равном 4—4,5. Фосфорный ангидрид осаждается в основном наиболее интенсивно при pH, равном 4,0—5,0. В результате здесь наблюдается заметное загустевание пульпы, несмотря на разбавление азотнофосфорного раствора 40%-ным раствором нитрата аммония. Повышение температуры выше 80 °C нецелесообразно из-за увеличения степени ретроградации.

Проведенные исследования позволяют рекомендовать режим аммонизации азотнофосфатных растворов, не приводящих к загустеванию аммонизированной пульпы. Это может

Таблица 1

Состав жидкой и твердой фаз и степень осаждения основных компонентов азотнофосфатного раствора в зависимости от pH (температура 80 °С, отношение $N : P_2O_5 = 0,5 : 1$)

Содержание основных компонентов, мас. %	pH				
	2,0	3,0	4,0	4,5	5,0
Состав жидкой фазы, %					
P_2O_5	12,6	9,0	8,6	8,3	8,3
CaO	1,3	0,82	0,13	0,12	0,04
MgO	1,32	0,82	0,17	0,16	0,06
SiO_2	0,21	0,1	0,082	0,026	0,025
Состав сухого неотмытого осадка, %					
P_2O_5	30,2	23,7	20,4	22,2	20,2
CaO	2,16	3,08	2,17	2,47	2,47
MgO	1,0	2,96	1,76	2,13	2,16
SiO_2	0,86	0,53	0,57	0,77	0,57
Степень перехода в твердую фазу, %					
P_2O_5	8,4	37,5	42,6	47,5	47,5
CaO	20,0	68,2	90,4	93,1	97,2
MgO	5,5	49,8	85,2	89,6	95,9
Производительность фильтрации, кг/м²·ч	47,0	1020	1020	1210	3040

Таблица 2

Состав жидкой и твердой фаз и степень осаждения основных компонентов азотнофосфатного раствора в зависимости от pH (температура 90 °С, отношение $N : P_2O_5 = 0,5 : 1$)

Содержание основных компонентов, мас. %	pH					
	2,2	3,0	4,0	4,5	5,0	5,5
Состав жидкой фазы, %						
P_2O_5	8,5	7,4	6,7	6,6	6,6	6,6
CaO	1,03	0,94	0,17	0,086	0,055	0,046
MgO	0,76	0,52	0,25	0,14	0,06	0,045
Состав сухого неотмытого осадка, %						
P_2O_5	29,4	26,9	25,2	26,7	31,6	26,3
CaO	4,8	3,7	2,9	3,0	3,1	2,8
MgO	4,5	3,9	2,4	2,6	2,9	2,9
Степень перехода в твердую фазу, %						
P_2O_5	15,5	36,6	55,2	64,6	64,7	64,8
CaO	21,7	63,0	86,8	85,5	96,2	97,6
MgO	27,2	63,0	74,6	91,4	96,3	97,8
Производительность фильтрации, кг/м²·ч	50	440	4450	3800	5200	3370

быть достигнуто помимо разбавления реакционной массы раствором нитрата аммония, также комбинированием подачи аммиака по стадиям технологического процесса с обеспечением ступенчатого изменения pH реакционной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитревский Б. А., Сукманов В. Е., Захарченко О. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, с. 102—105.
2. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965, с. 352.

УДК 661.632

Г. А. МОРОЗОВА, Б. К. КУАНЫШБАЕВ

АЗОТНОКИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЧИЛИСАЙСКОГО ФЛОТОКОНЦЕНТРАТА

Быстрый рост производства фосфорсодержащих минеральных удобрений требует дальнейшего расширения фосфатно-сырьевой базы отечественной промышленности. Для обеспечения народного хозяйства фосфатным сырьем требуется вовлечение в эксплуатацию практически всех известных в настоящее время на территории нашей страны месторождений. К наиболее разведанным и подготовленным к промышленной разработке месторождениям фосфатного сырья (после Хибинского, Каратауского и Кингисеппского) относятся отдельные участки Актюбинского фосфоритоносного бассейна, и в первую очередь Чилисайского.

Фосфориты этого месторождения относятся к фосфоритам песчанистого типа. Основными минералами фосфоритной руды являются кварц (45%) и фосфат (35%). В небольшом количестве присутствуют глауконит (1,5%), полевой шпат (3,7%), гидрослюда (6,5%), кальцит (2%), гипс (3%), гидроокислы железа (1,5%), пирит (1,2%) и др. По химическому составу руды неоднородны. Среди них имеются высокожелезистые и карбонатные разности. Фосфат относится к фторкарбонатапатиту и по своему составу близок к фосфатным минералам Егорьевского и Полпинского месторождений [1—3]. Руды этого месторождения характеризуются

тонким взаимопрорастанием отдельных минералов, переменным составом как по содержанию P_2O_5, так и вредных примесей (Fe_2O_3, Al_2O_3 и CO_2). Состав представительной пробы всего месторождения приведен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в представительной пробе

Образцы фосфатного сырья	Содержание основных компонентов, мас. %									
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	CO_2	F	SiO_2	п.п.п.
Представительная проба руды всего месторождения	9,6	17,9	0,7	2,73	3,95	1,35	2,33	1,05	53,8	7,0
Мытый концентрат первичного обогащения	17,3	29,5	1,0	1,99	2,2	1,49	3,4	2,1	35,6	7,2
Флотоконцентрат	23,9	39,16	0,7	2,0	2,17	1,71	4,9	3,15	13,07	11,07

Характерной особенностью фосфоритов этого месторождения является достаточно высокая эффективность первичного обогащения (промывка); содержание P_2O_5 в нем повышается до 17—18% (см. табл. 1). Продукт более высокого качества получают с помощью глубокого обогащения. Приведенный в табл. 1 вещественный состав руды и концентратов свидетельствует о разубоживании последнего, главным образом, кварцем и в меньшей степени другими минералами [4].

Из существующих методов переработки природных фосфатов предпочтение отдается кислотным методам переработки сырья, что обусловлено их большей эффективностью, сравнительно небольшими энергетическими затратами и низкой себестоимостью удобрений по сравнению с себестоимостью удобрений, получаемых, например, электротермическими методами.

Рассмотренные в литературе способы кислотной переработки руд Чилисайского месторождения показали, что сернокислотная и фосфорнокислотная экстракция из них P_2O_5 сопряжена с целым рядом технологических трудностей, в частности, низкий коэффициент извлечения P_2O_5 в кислоту, трудности обесфторивания фосфорной кислоты и др. [5, 6].

Одним из направлений использования чилисайских фосфоритов для получения удобрений является их азотнокислотная переработка. Исследованиями [7, 8] показано, что разло-

жение чилисайского фосфорита азотной кислотой концентрации 20—58% HNO_3 проходит практически полностью на 96—98% в течение 10—30 минут.

В литературе, однако, отсутствуют сведения о переходе в жидкую фазу примесей при азотнокислотном разложении чилисайских фосфоритов, в то время как определение степени перехода R_2O_3, MgO и SiO_2 в раствор при азотнокислотной переработке фосфатного сырья данного месторождения представляет большой практический интерес в технологии удобрений.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования процесса разложения чилисайского флотоконцентрата азотной кислотой и переработки азотнокислотной вытяжки в сложные концентрированные удобрения.

Исследование влияния концентрации азотной кислоты, температуры, продолжительности контакта фаз на степень перехода основных компонентов фосфатного сырья в жидкую фазу проводили на образце флотоконцентрата следующего состава (%): 40,3 CaO, 25,3 P_2O_5, 0,94 MgO, 1,4 Fe_2O_3, 0,82 Al_2O_3, 3,3 SO_4^{2-}, 4,6 CO_2 и 13,59 нерастворимого остатка. Флотоконцентрат разлагали азотной кислотой в стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании. Через определенные промежутки времени отбирали пробы пульпы для анализа на P_2O_5, R_2O_3 и SiO_2 дифференциальным фотометрическим методом, а CaO и MgO — комплексонометрическим методом.

Как показали результаты исследования, разложение чилисайского флотоконцентрата азотной кислотой концентрации 49,9—57,4% HNO_3 в интервале температур 30—60 °С протекает очень интенсивно. Уже через 10 минут при 40 °С степень извлечения CaO в раствор составляет 96—98,7%. Фосфорный ангидрид переходит в раствор в течение первых 5—10 минут практически нацело. Это объясняется как тонким измельчением фосфатного сырья (до 0,1 мм), что необходимо для раскрытия основной массы сростков кварца с фосфатом при флотации, так и значительным количеством карбонатных соединений (фторкарбонатапатит, кальцит).

Степень извлечения примесей в жидкую фазу изменяется в разной степени для отдельных компонентов при изменении концентрации азотной кислоты. Анализируя экспериментальные данные (рис. 1), можно убедиться, что с повышением концентрации азотной кислоты увеличивается переход примесей, содержащихся в фосфатном сырье, в жидкую фазу.

Так, степень перехода MgO в раствор при 40 °C уже через 10 минут при разложении фосфорита кислотой, содержащей 49,9% HNO_3, составила 44%, а при разложении 53,9%-ной и 57,4%-ной азотной кислотой за тот же промежуток времени увеличилась до 57,8 и 63,2% соответственно. Степень перехода Al_2O_3 за тот же промежуток времени возросла с 43,9 до 50,2%.

Степень перехода в раствор SiO_2 и Fe_2O_3 при повышении концентрации азотной кислоты в первые 10 минут увеличи-

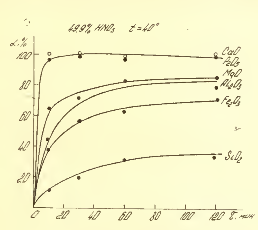
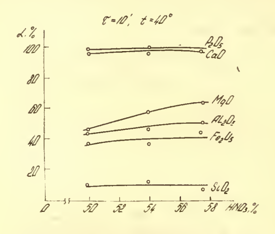


Рис. 1. Влияние продолжительности контакта фаз на степень извлечения основных компонентов фосфатного сырья в раствор (температура разложения 40 °C, концентрация кислоты 49,9% HNO_3)

вается незначительно. Так, степень извлечения SiO_2 при 40 °C через 10 минут возрастает с 10,5 до 12,9% и Fe_2O_3 — с 36,9 до 37,1% при повышении концентрации азотной кислоты с 49,9 до 53,9% HNO_3.

Увеличение времени разложения фосфорита азотной кислотой приводит к возрастанию степени извлечения всех компонентов из фосфорита в раствор. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 2 видно, что достаточно полное разложение флотоконцентрата азотной кислотой наблюдается уже в первые 5—10 минут. Так, при разложении последнего 50%-ной азотной кислотой степень извлечения P_2O_5 через 10 минут при 40 °C составила 98,9%, CaO — 96,2%, MgO — 44%, Al_2O_3 — 43,9%, Fe_2O_3 — 36,9% и SiO_2 — 10,5%.

С увеличением длительности взаимодействия исходных реагентов до 120 минут степень извлечения в раствор MgO увеличилась в 1,6 раза, Al_2O_3 — в 1,7 раза, Fe_2O_3 — 2,3 раза и SiO_2 — в 1,6 раза. Аналогичная зависимость степени извлечения примесей в раствор от продолжительности взаимодействия исходных реагентов наблюдается при разложении фосфатного сырья азотной кислотой концентрации 54 и 57% HNO_3.



Рнс. 2. Влиянне концеитрацин азотиой кислоты на переход в раствор основных компонентов фосфатиого сырья при 40 °С (изохроны 60 мннут)

Исследование влияния температуры в диапазоне 30—60 °С на степень разложения чилисайского флотоконцентрата 54%-ной азотной кислотой ($H = 110\%$) показало, что с повышением температуры скорость разложения фосфата увеличивается. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, видно, что с ростом температуры, например, с 30 до 50 °С за 10 минут разложения степень извлечения в жидкую фазу P_2O_5 и CaO увеличивается в 1,04 раза, MgO — в 1,2 раза, Fe_2O_3 — в 1,3 и Al_2O_3 — в 1,4 раза. Степень извлечения SiO_2 в раствор по мере повышения температуры с 30 до 40 °С незначительно возрастает, затем при дальнейшем повышении температуры до 50—60 °С снижается на 2—3%, что вероятно связано с частичной коагуляцией SiO_2 в этих условиях.

Исходя из вышеизложенного и учитывая, что процесс разложения фосфатного сырья целесообразно вести в условиях, когда достигается практически полный переход целевого компонента P_2O_5 в раствор при минимальном извлечении вредных примесей (R_2O_3, MgO). За оптимальный режим проведения стадии разложения чилисайского флотоконцентрата азотной кислотой следует считать температуру 40 °С, продолжительность взаимодействия исходных реагентов 20—30 минут при концентрации азотной кислоты 50—54% HNO_3, взятой в количестве 110% от стехиометрического количества (на CaO и MgO в сырье).

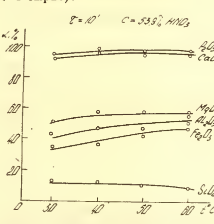


Рис. 3. Влияние температуры на степень извлечения основных компонентов чилисайского флотоконцентрата в раствор (концентрация азотной кислоты — 53,9%, норма — 110%, время разложения — 10 минут)

Чилисайский флотоконцентрат содержит значительное количество нерастворимого остатка (см. табл. 1) и отделение его от жидкой фазы встречает серьезные затруднения. Изучение коллоидно-химических свойств шлама, выделенного при азотно- и фосфорнокислотном разложении фосфорита Каратау (плотности, гидрофильности, заряда и электрокинетического потенциала и других свойств) послужило основанием для установления условий регулирования фильтрации шламовых тонкодисперсных частиц в присутствии кристаллов гипса в зависимости от их размера и количества [9]. При внесении в массу азотнокислотной вытяжки 5—7% гипса

шлам практически полностью адсорбируется на поверхности кристаллов и производительность фильтрации увеличивается в десятки раз.

Азотнокислотная вытяжка, полученная разложением Чилисайского флотоконцентрата 50—54%-ной азотной кислотой при 40 °C не расфильтровывается; тонкодисперсный илистый осадок длительное время не оседает. Добавка полидисперсного гипса в пульпу перед ее расфильтровыванием позволяет в значительной степени интенсифицировать отделение нерастворимого остатка. При внесении в массу азотнокислотной вытяжки 25% гипса производительность фильтрации по влажному осадку составляет ~30 кг/м², при увеличении же количества введенного гипса вдвое производительность фильтрации возрастает в 11 раз и составляет 340 кг/м²·ч.

Таблица 2

Влияние температуры на степень выделения тетрагидрата нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки чилисайского флотоконцентрата

($t_{разл}$ — 40 °C, C_{HNO_3} — 54%, H = 110%, $\tau_{охл.}$ — 2 ч)

t охлаждения пульпы, °C	Содержание компонентов в растворе после отделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$			Изменение соотношения $CaO:P_2O_5$ в растворе	Степень выделения нитрата кальция, %	Примечания
	P_2O_5	CaO	MgO			
+5	15,95	9,08	0,17	0,569	64,4	Состав исходной азотнокислотной вытяжки, % 14,5 CaO 1,08 MgO 9,05 P_2O_5
−5	19,92	4,41	0,32	0,221	86,9	
−15	20,21	3,07	0,41	0,152	90,5	

Для получения сложных удобрений с высоким содержанием водорастворимой P_2O_5 в продукте необходимо полнее выделить нитрат кальция из азотнокислотной вытяжки. Одним из факторов, определяющих степень выделения нитрата кальция, является температура.

В табл. 2 показано изменение состава вытяжки, полученной разложением чилисайского флотоконцентрата 54%-ной по HNO_3 азотной кислотой в процессе ее охлаждения.

Как видно из экспериментальных данных, охлаждением вытяжки с 40 до +5 °С массовое отношение $CaO:P_2O_5$ в жидкой фазе пульпы снижается с 1,6 до 0,57. При этом степень выделения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в осадок составила 64%. Дальнейшее понижение температуры до —15 °С приводит к понижению массового отношения $CaO:P_2O_5$ до 0,15 вследствие снижения растворимости $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и соответственно повышению степени выделения нитрата кальция до 90%.

При умеренном охлаждении до 0 °С возможно выделить ~75% содержащегося в вытяжке кальция. Этого достаточно, чтобы 50% всей P_2O_5 содержалось в готовом продукте в водорастворимой форме. После нейтрализации полученного после отделения кристаллов $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ нитратнофосфатного раствора до pH 4,5—5 и сушки пульпы, полученный продукт — нитрофос — имел 44% суммы питательных веществ в соотношении $N:P_2O_5 = 1:1$. Доля водорастворимой P_2O_5 составляла 51% от общего содержания P_2O_5, т. е. соответствует ОСТ—95—11—77 на нитрофос марки уравновешенный [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфковнч С. И., Забелешииский Ю. А. — Химическая промышленность, 1977, № 2.

2. Ротабыльская Л. Д., Бойко Н. Н., Кожевнников А. О. Обогащеие фосфатных руд. — М.: Недра, 1979, 261 с.

3. Смнрнов А. И., Барубнна Т. Я. — В кн.: Труды ГИГХС, 1975, вып. 30, с. 48—75.

4. Ротабыльская Л. Д., Кузнецова Г. Г., Сахаров С. И., Задко Н. И. — Хнмнческая промышлениость, 1978, № 7, с. 37—38.

5. Кармышов В. Ф., Самигулииа Л. И., Харитонов А. Б. — В кн.: Труды НИУИФ, 1977, вып. 231, с. 179—183.

6. Ниязбердыева М. Автореф. дис. на сонск. учен. степеии каид. техн. иаук. М., 1977, с. 20, (МХТИ).

7. Кармышов В. Ф., Попова В. А., Тулииа Е. В., Садыкова Г. С. — В ки.: Труды НИУИФ, 1979, вып. 234, с. 24—28.

8. Кармышов В. Ф., Бруцкус Е. Б., Леонтьева С. И. — Химическая промышленность, 1976, № 12, с. 22—23.

9. Кутфнтдннов Р. Н. Автореф. днс. на сонск. учен. степени каид. техн. наук. Л., 1975, с. 20 (ЛТИ им. Ленсовета).

10. Унаияиц Т. П. Химические товары для сельского хозяйства. Справочинк. — М.: Химия, 1979.

УДК 631.893

И. С. НИКАНДРОВ, В. В. ЗАГУРСКАЯ,
П. П. КИМ, А. И. АРТЮШИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КРАСНО
ФОСФОРА В СМЕШАННОМ УДОБРЕНИИ

Наиболее концентрированным фосфорным удобрением может явиться красный фосфор, который, как показано исследованиями НИУИФ, эффективно усваивается растениями в течение 5—7 лет [1—2]. В связи с этим актуальными являются исследования по установлению возможности получения сложных и смешанных удобрений на основе красного фосфора, по скорости окисления и усвоения фосфора в сложных смесях, по свойствам образующихся систем.

Изучено окисление красного фосфора в смеси с мочевиной, хлоридом и сульфатом калия. Использованные для приготовления смесей материалы удовлетворяли требованиям стандартов: красный фосфор (ГОСТ 8655—75), карбамид (ГОСТ 2081—75), хлорид калия (ГОСТ 4568—74) и сульфат калия (ТУ—6—12—45—73). В качестве катализатора окисления использовали сульфат меди в количестве 1% Cu от веса фосфора. Для исследования готовили NP- и NPK-смеси типа 1:5:0 и 1:5:1. Полученные смеси (5 параллельных образцов по 200 г) выдерживали на воздухе при установленной постоянной влажности. Все образцы помещали в эксикаторы с серной кислотой соответствующей концентрации. Периодически из образцов отбирали пробы, в которых определяли остаток красного фосфора (весовым методом по нерастворимому в воде остатку), P_2O_5, P_2O_3, общий азот, K_2O по [3] и влажность (сушкой при 105°C). В момент отбора проб одновременно фиксировали изменение веса образца. Степень окисления принимали средней из величин ее оценки по остатку красного фосфора и сумме продуктов окисления. Расхождение указанных величин степеней окисления не превышает 2—3%. Образцы, модифицированные мочевиноформальдегидным полимером (МФП) готовили опрыскиванием смеси 50%-ным водным раствором формалина (3% от веса смеси) при непрерывном перемешивании опрыскиваемых гранул во вращающемся барабане. Результаты опытов приведены в таблице.

Влажность воздуха, %	Время окисления, сут.	Привес образца, %	Состав смеси, %						Степень окисления фосфора, %
			фосфор	P_2O_5	P_2O_3	N	K_2O	H_2O	
			карбамид—фосфор						
30	—	—	46,3	1,4	0,7	18,3	—	0,2	—
	10	2	45,0	1,6	0,9	18,0	—	0,4	1,2
	20	4	43,2	1,8	2,2	18,0	—	1,1	2,5
	37	7	43,7	2,5	1,8	16,7	—	1,3	3,0
	58	11	40,1	4,5	5,5	16,4	—	1,8	6,5
40	10	2	45,5	1,8	1,0	17,8	—	0,6	1,0
	20	5	42,3	2,3	2,3	17,2	—	1,2	3,5
	37	10	40,5	4,8	1,5	16,3	—	1,3	4,5
	58	13	38,1	6,9	3,6	15,9	—	2,2	8,5
60	10	6	42,4	3,5	0,8	17,3	—	1,1	2,5
	20	9	38,0	4,9	2,2	16,8	—	2,2	8,0
	37	16	37,0	8,0	1,8	15,6	—	4,6	8,0
	58	23	35,5	10,5	2,7	14,6	—	6,8	10,0
80	10	10	40,1	3,8	0,9	16,5	—	4,8	4,0
	20	26	37,6	5,4	2,0	13,8	—	10,5	8,0
	37	30	31,5	7,6	1,2	12,5	—	18,8	11,0
	58	42	26,8	10,6	5,8	11,9	—	25,0	20,0
	120	60	18,9	14,3	6,1	11,2	—	39,2	33,0
30	**карбамид—фосфор—хлорид калия**								
	—	—	33,5	0,4	0,6	14,1	20,4	0,2	—
	10	2	32,8	0,5	1,1	13,7	20,4	0,4	0,4
40	20	6	31,1	1,2	0,9	12,6	19,8	1,4	1,5
	37	10	30,0	2,0	1,1	11,8	19,5	5,6	3,0
	58	15	26,0	4,3	2,7	12,1	17,4	7,0	10,0
	10	4	31,7	0,7	0,8	12,9	20,0	1,8	1,0
60	20	8	25,9	3,2	2,2	12,8	18,4	4,4	9,0
	30	14	26,5	4,8	3,0	12,3	17,2	6,0	10,6
	68	20	23,8	4,9	3,5	11,2	16,9	7,8	14,0
	10	15	26,5	2,8	2,2	13,4	18,4	7,0	8,0
80	20	22	23,8	4,1	4,5	12,4	16,5	10,9	13,5
	30	28	22,2	6,0	3,5	11,5	15,1	13,8	16,0
	68	36	21,5	6,4	2,7	10,4	14,8	17,8	22,0
	10	25	24,5	3,0	1,6	13,0	16,5	16,6	7,5
	20	32	19,9	3,7	2,3	10,8	14,4	25,0	15,0
	30	46	18,4	5,4	3,0	8,2	13,7	31,8	18,0
	68	54	14,9	6,2	4,4	9,3	13,6	37,0	25,0
	120	73	12,6	8,1	5,0	8,0	11,4	45,0	33,2

Влажность воздуха, %	Время окисления, сут.	Привес образца, %	Состав смеси, %						Степень окисления фосфора, %
			фосфор	P_2O_5	P_2O_3	N	K_2O	H_2O	
			карбамид—фосфор—сульфат калия						
30	—	—	35,5	0,5	0,6	12,2	14,9	0,2	—
	10	0,8	34.8	1,7	1,0	12,3	13,9	0,2	1,5
	20	1	33,6	2,8	1,6	12,0	14,7	0,5	4,5
	30	4	32.3	4,0	2,2	11,4	14,2	1,4	6,5
	68	6	31,0	6,0	1,0	11,6	13,8	3,0	8,0
	10	1	35,0	2,6	1,3	11,9	14,5	0,5	2,5
40	20	3	34,6	3,3	2,7	11,4	13,9	1,2	4,5
	30	3	29,9	6,7	2,0	10,7	13,8	1,7	10,2
	68	10	28,0	7,7	1,1	10,5	13,4	5,1	12,6
	10	4	34,6	3,6	1,3	11,8	14,5	1,8	2,5
60	20	5	30,0	4,9	3,1	11,1	13,3	2,6	10,0
	30	9	29,0	6,8	2,1	10,7	12,7	4,8	11,0
	68	16	27,5	9,0	1,0	10,4	13,0	8,0	13,4
	10	6	31,3	4,0	1,7	11,8	14,6	4,2	7,8
80	20	14	27,6	4,9	1,9	11,0	13,0	8,9	9,0
	30	21	26,8	5,1	3,2	10,7	12,6	15,4	10,0
	68	30	26,6	6,6	1,3	8,7	11,2	19,2	11,0
	120	42	26,6	7,9	0,9	8,3	10,4	23,1	15,3
			карбамид—фосфор—хлорид калия *						
30	—	—	34,7	0,5	0,7	11,7	14,5	2,9	—
	10	4	32,8	1,1	1,2	11,5	14,4	1,5	2,5
	20	5	31,8	2,6	3,4	10,9	13,9	0,75	6,0
	30	7	30,6	7,2	3,5	10,7	13,4	1,6	10,0
	68	10	30,4	9,5	4,7	10,5	13,5	1,9	16,0
40	10	3	32,2	1,5	2,0	11,3	14,3	1,4	4,0
	20	7	28,3	4,2	5,0	11,0	13,7	2,0	13,0
	30	9	25,5	9,7	5,5	10,2	13,3	3,4	20,0
	68	14	24,8	12,6	6,7	10,1	12,8	3,9	24,0
60	10	8	31,0	1,7	2,3	10,4	13,1	5,4	5,0
	20	12	24,4	2,8	8,4	10,3	12,7	6,5	19,0
	30	15	20,4	10,4	5,8	9,2	12,0	8,0	27,0
	68	22	19,0	12,8	7,7	9,0	12,0	9,6	34,0
80	10	10	29,7	1,9	1,1	10,9	13,3	11,7	4,5
	20	26	23,8	7,4	3,1	9,2	11,6	18,4	15,0
	30	33	17,1	8,8	4,2	8,9	11,0	23,7	29,0
	68	36	15,6	9,4	8,2	8,3	11,0	25,6	36,0
	120	42	13,4	10,8	9,3	8,0	10,6	28,4	42,0

* Смесь с МФП.

Опыты показали, что окисление красного фосфора в условиях достаточного контакта с кислородом воздуха протекает со значительной скоростью. Присутствие в смешанном удобрении хлорида калия способствует некоторому ускорению процесса окисления, тогда как введение в смесь калиевого компонента в виде сульфата практически не влияет на интенсивность окисления. Судя по отсутствию следов окиси углерода в газовой среде эксикаторов, окисление фосфора мочевиной не происходит. Наличие двуокиси серы в газовой среде над смесью с добавкой сульфата калия также не обнаружено.

Окисление фосфора в присутствии ионов меди может быть представлено следующей схемой:

$$P + 3Cu^{+2} \rightarrow P^{+3} + 3Cu^{+},$$

$$4Cu^{+} + O_2 \rightarrow 4Cu^{+2} + 2O^{-2},$$

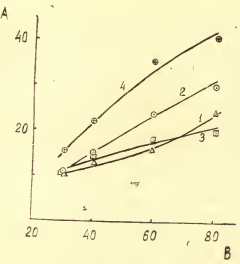
$$2P^{+3} + O_2 \rightarrow 2P^{+5} + 2O^{-2}.$$

Отсутствие фосфина в газовой среде подтверждает, что последующая дисмутация соединений фосфора средней окисленности (например, $4H_3PO_3 \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_4$) не происходит. Следовательно, общая скорость окисления должна определяться условиями диффузии кислорода.

В течение всего периода 35—50% продуктов окисления фосфора находится в виде соединений трехокиси фосфора и только в случае введения в смесь сульфата калия доля P_2O_3 в продуктах окисления к концу опыта снижается до 10—12%. Соотношение различных форм окисленности фосфора, вероятно, определяется относительной величиной скоростей отдельных процессов, представленных в схеме. Очевидно меньшее влагонасыщение смеси (в 1,5—2 раза) в последнем случае сохраняет хорошие условия для доступа кислорода, тем самым обеспечивая более высокую скорость взаимодействия по третьему уравнению. В то же время, как видно из рисунка, с повышением влажности воздуха общая скорость окисления фосфора пропорционально возрастает вследствие значительного ускорения двух первых взаимодействий, протекающих в ионной форме и, преимущественно, в условиях наличия жидкой фазы и влаги. Поэтому интенсивное окисление фосфора следует ожидать при соблюдении обоих условий: наличия достаточной влажности при хорошем доступе кислорода к поверхности окисления. Это подтверждается возрас-

танием скорости окисления (~ в 1,3 раза) при модифицировании гранул МФП.

В ходе окисления образцы смешанных удобрений интенсивно насыщались влагой и слеживались в однородную твердую массу, за исключением образцов, модифицированных МФП. Последние даже при достижении влажности 28,4% и привеса массы 42% полностью сохранили сыпучесть.



Влияние влажности воздуха (*B*, %) на степень окисления фосфора (*A*, %) за 120 суток в удобрениях: *1* — карбамид—фосфор; *2* — карбамид—фосфор—хлорид калия; *3* — карбамид—фосфор—сульфат калия; *4* — карбамид—фосфор—хлорид калия с МФП

Таким образом, степень окисления красного фосфора в смешанном удобрении за вегетационный период (120 суток) составляет 20—40%, что обеспечивает переход фосфора в усвояемую растениями форму за 3—4 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов А. В., Таланов Н. Д., Гладкова К. Ф. и др. — Агрохимия, 1972, № 4, с. 25.

2. Сперанская Г. В., Таланов Н. Д. — ЖПХ, 1975, № 9, с. 1901.

3. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Под ред. И. Б. Мойжес. — Л.: Химия, 1973.

УДК 661.522.14:621.928.37

Н. А. КУДРЯВЦЕВ, А. И. ПРОНИН,
С. Р. РУЗАНОВ, В. А. КАРАНДЕЕВ

О ПРИМЕНЕНИИ ГИДРОЦИКЛОНОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Необходимость комплексного использования сырья (переработки отходов) в производствах коксохимии и ряда полимерных продуктов, влечет за собой увеличение выпуска сульфата аммония, применяемого в дальнейшем в качестве удобрения. В связи с этим исследования по совершенствованию аппаратурного оформления процесса выделения сульфата аммония из отработанных растворов указанных производств продолжают оставаться актуальными.

Целью настоящего исследования явилось изучение возможности замены отстойного оборудования, применяющегося в производствах сульфата аммония из отработанной серной кислоты производств эфиров акриловой и метакриловой кислот, на гидроциклоны, обладающие по сравнению с отстойниками такими преимуществами [1, 2], как высокая удельная производительность, малые размеры, невысокие капитальные и эксплуатационные затраты, простота и надежность в эксплуатации.

Исследования проводили на экспериментальной установке, состоящей из цилиндроконического гидроциклона, смесителя для приготовления суспензии, снабженного перемешивающим устройством и рубашкой, и вихревого насоса. Концентрацию взвешенных веществ на входе в гидроциклон в осветленной жидкости и в сгущенной суспензии определяли весовым анализом проб, отбираемых через пробоотборники.

Опыты, имеющие целью изучение возможности использования гидроциклонов на стадии предварительного сгущения кристаллической соли перед центрифугированием, проводили на суспензии, приготовленной из товарного продукта (кривая распределения частиц по размерам представлена на рис. 1) и его насыщенного водного раствора при температуре 20 °С, т. е. на суспензии, близкой по своим параметрам к реальной. Содержание кристаллической соли в суспензии C_0=45—50 г/л. Исследования проводили на гидроциклоне диаметром D=40 мм с отношением длины цилиндрической части к диаметру гидроциклона, равным 2. В процессе иссле-

дования изменяли угол конуса (α) от 5 до 30°, диаметр пескового ($d_п$) насадка от 2 до 5 мм при диаметрах сливного насадка ($d_{сл}$) 8, 12 и 16 мм. Давление на входе в гидроциклон (p) меняли от 0,1 до 0,5 МПа.

Результаты опытов, характеризующие влияние давления и угла конуса на эффективность разделения в гидроциклоне,

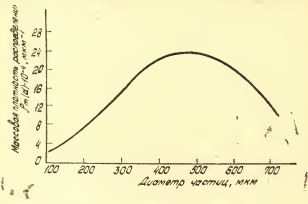


Рис. 1. Кривая распределения товарного продукта по размерам

представлены в табл. 1 (здесь и далее данные по концентрациям приведены по суммарному содержанию соли и органических примесей).

Таблица 1

Зависимость эффективности разделения от давления на входе и угла конуса $C_0 = 49$ г/л; $d_п = 4$ мм; $d_{сл} = 12$ мм

Давление на входе, МПа	Угол конуса, град	Концентрация, г/л		Производительность, м³/ч
		осветленная жидкость	сгущенная суспензия	
0,1	20	7,3	778,3	1,1
0,2	20	7,0	820,6	1,5
0,3	20	6,7	810,9	1,8
0,4	20	5,8	833,4	2,1
0,5	20	5,6	834,6	2,3
0,2	5	5,6	408,9	1,55
0,2	10	6,6	723,2	1,5
0,2	15	7,1	794,3	1,5
0,2	20	7,6	824,3	1,5
0,2	30	9,7	823,3	1,45

Как видно из таблицы, изменение давления в указанных пределах приводит к незначительному изменению эффективности разделения. Увеличение угла конуса с 5 до 20° приводит к увеличению сгущения продукта при относительно небольшом изменении содержания взвешенных веществ в осветленной жидкости.

Зависимость эффективности разделения от размеров пескового и сливного насадков представлена на рис. 2. Как

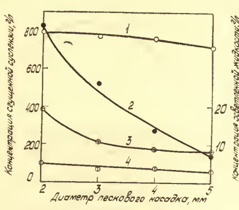


Рис. 2. Зависимость эффективности разделения от диаметров пескового и сливного насадков: $C_0=45$ г/л; $p=0{,}2$ МПа; $\alpha=20°$: *1*, *2* — сгущенная суспензия; *3*, *4* — осветленная жидкость; *1*, *3* — $d_{сл}=16$ мм; *2*, *4* — $d_{сл}=8$ мм

видно из рисунка, увеличение диаметра пескового насадка при одном и том же сливном насадке приводит к уменьшению степени сгущения продукта при одновременном уменьшении содержания взвешенных веществ в осветленной жидкости. Увеличение диаметра сливного насадка при одном и том же диаметре пескового насадка приводит к увеличению содержания взвешенных веществ как в сгущенной, так и в осветленной жидкости.

Полученные данные показывают, что требования, предъявляемые к качеству разделения суспензии на стадии предварительного сгущения кристаллической соли, обеспечиваются в широком диапазоне конструктивных параметров гидроциклона, при этом не требуется создание высокого давления на входе в гидроциклон.

До настоящего времени одним из узких мест в производстве сульфата аммония являлась проблема утилизации отработанного маточного раствора со стадии центрифугирования. Разработанная к настоящему времени технология его переработки предусматривает использование раствора, охлажденного с 60—65 до 20—25 °C и очищенного (в отстойнике) от выпавшей в процессе охлаждения соли.

С целью определения гранулометрического состава кристаллической соли, образующейся в процессе охлаждения маточного раствора, и возможности использования для ее выделения гидроциклонов проведен опыт по моделированию этого процесса на описанной ранее установке. Изменение гранулометрического состава кристаллической соли, выделяющейся в процессе охлаждения маточного раствора, изучали следующим образом. В предварительно разогретый смеситель заливали насыщенный маточный раствор при температуре 65 °C, после чего в рубашку подавали холодную воду. Охлаждение до 20 °C проводили со средней скоростью охлаждения 0,7 град/мин. После этого через каждые 6 минут из смесителя выгружали порцию полученной суспензии объемом в 1/10 объема аппарата с одновременной подачей в смеситель такой же порции горячего насыщенного маточного раствора. Гранулометрический состав кристаллической соли, содержащейся в отбираемых пробах, определяли седиментометрическим анализом [3]. Кривые распределения частиц соли по размерам, обработанные по методу [4], представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, при охлаждении насыщенного маточного раствора может быть получен продукт, удовлетворяющий по гранулометрическому составу требованиям стандарта.

В табл. 2 приведены данные по разделению на гидроциклоне суспензии, соответствующей по гранулометрическому составу соли (кривая *1* рис. 3).

Для разделения использовали гидроциклон диаметром 20 мм с углом конуса 5°, диаметром пескового насадка 4 мм и сливного насадка 6 мм. Давление на входе составляло 0,3 МПа.

Полученные данные показывают, что гидроциклон обеспечивает требования, предъявляемые к качеству осветления маточного раствора в процессе его утилизации. Выделяемый при этом сгущенный продукт может в дальнейшем использоваться, как товарный.

Проведенное исследование подтвердило возможность замены отстойного оборудования в производстве сульфата аммония на гидроциклоны. Это позволит решить задачу рационального использования производственных площадей при

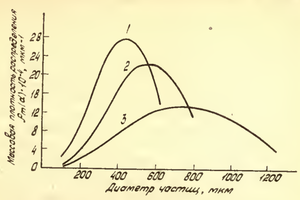


Рис. 3. Изменение гранулометрического состава соли в процессе охлаждения раствора в зависимости от времени (τ) с момента охлаждения раствора до 20°: *1* — $\tau=0$ мин; *2* — $\tau=30$ мин; *3* — $\tau=60$ мин

Таблица 2

Результаты разделения охлажденного маточного раствора
$\alpha=5°$; $p=0{,}3$ МПа; $d_п=4$ мм; $d_{сл}=6$ мм

Концентрация, г/л			Производительность, м³/ч
на входе в гидроциклон	осветленная жидкость	сгущенная суспензия	
36	6,7	205	0,6

реконструкции действующих производств, а также снизить капитальные затраты на их расширение и при строительстве новых производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батуров В. И., Лейбовский М. Г. Гидроциклоны. Конструкции и применение. — М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1973, 59 с.
2. Левченко А. А., Хлебников О. П., Тараненко Н. И., Пинчугов В. Н. — Кокс и химия, 1976, № 5, с. 34.

3. Фигуровский Н. А. Современные методы седиментометрического анализа суспензии и эмульсий. Университет физико-химии и химической технологии, 1939, 171 с.
4. Авдеев Н. А. Расчет гранулометрических характеристик полидисперсных систем. Ростовское книжное издательство, 1966, 52 с.

УДК 541.123.81

А. Г. АРХАНГЕЛЬСКИЙ, Т. М. ВЕРЕНИНА,
В. Я. ЛЕБЕДЕВ, В. А. ЧУМАЕВСКИЙ,
Е. П. БАРУЛИН, В. Н. КИСЕЛЬНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИГРОТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

В процессе конвективной сушки дисперсных материалов необходимо знание их гигротермических свойств, так как они в значительной степени определяют сыпучие свойства и качество продукта при его длительном хранении. Гигротермические характеристики, в частности, равновесная влажность, представляют большой интерес как в теоретическом, так и в практическом плане. Они позволяют сделать вывод о форме связи влаги с материалом, что очень важно для рациональной организации процесса сушки. Знание равновесной влажности становится особенно актуальным при термообработке материалов, склонных к изменению свойств структуры в ходе процесса.

Нами исследованы гигротермические свойства сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, соды $(Na_2CO_3 \cdot nH_2O)$ и буры $(Na_2B_4O_7 \cdot mH_2O)$.

Изучение характера связи влаги с материалом производилось на основании изотерм сорбции, которые строились по данным тензиметрического исследования [1] при температурах от 20 до 100 °С с интервалом ~ 20 °С.

Предварительно подсушенные сульфат аммония, бура и прокаленный карбонат натрия в количестве 1,5÷2 г помещались в бюксы, которые устанавливались в эксикаторы, содержащие растворы серной кислоты с концентрацией, обеспечивающей заданную относительную влажность воздуха в пространстве над материалом. Значение относительной влажности воздуха варьировались в пределах $\varphi = 0{,}4 \div 1$, так как при $\varphi < 0{,}4$ поглощение влаги материалом практически не

происходит [2, 3]. Эксикаторы помещались в сушильные шкафы, где с точностью ±2°С поддерживалась постоянная температура, и выдерживались в них до трех месяцев. Предварительно в эксикаторах устанавливалось общее давление, равное атмосферному, путем прогрева их в течение одного часа в открытом состоянии. После этого они герметически закрывались. По окончании опыта определялись абсолютное

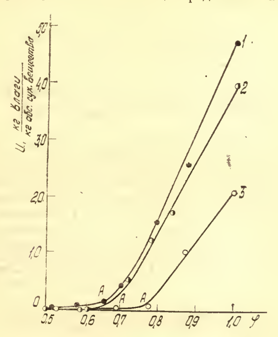


Рис. 1. Изотермы сорбции для сульфата аммония: $1 - t = 60\,°C$; $2 - t = 80\,°C$; $3 - t = 100\,°C$

влагосодержание материала и концентрация раствора серной кислоты.

Результаты исследования представлены на рис. 1÷3. По изотерме сорбции для сульфата аммония видно, что до относительной влажности среды $\varphi = 0{,}6$ поглощение влаги материалом практически не наблюдается. Изменение влагосодержания в этом интервале происходит в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-3}$ кг влаги/кг абс. сухого вещества.

На изотермах сорбции можно выделить два участка, которые указывают на различный характер связи влаги с ма-

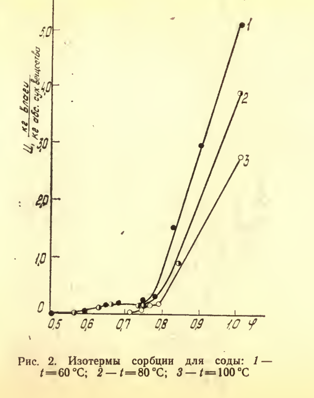


Рис. 2. Изотермы сорбции для соды: *1* — $t = 60\,°C$; *2* — $t = 80\,°C$; *3* — $t = 100\,°C$

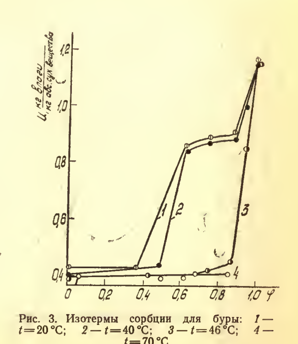


Рис. 3. Изотермы сорбции для буры: *1* — $t = 20\,°C$; *2* — $t = 40\,°C$; *3* — $t = 46\,°C$; *4* — $t = 70\,°C$

териалом. Участок кривой до точки перегиба (·) A соответствует содержанию адсорбционной влаги. Точка A характеризует момент образования на всей поверхности насыщенного мономолекулярного слоя. Влагосодержание материала в этой точке одинаково для всех температур: $u=0{,}1$ кг влаги/кг абс. сух. в-ва, что подтверждает предположение об адсорбционном характере связи влаги с материалом на этом участке. После точки перегиба в материале накапливается абсорбционно-связанная влага.

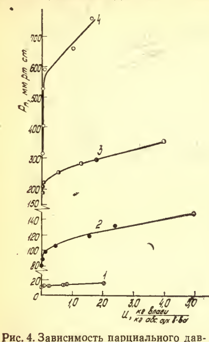


Рис. 4. Зависимость парциального давления водяного пара ($p_п$, мм рт. ст.) над поверхностью материала от его влагосодержания (u, кг влаги/кг абс. сух. в-ва) для сульфата аммония: $1 - t=20\,°C$; $2 - t=60\,°C$; $3 - t=80\,°C$; $4 - t=100\,°C$

Бура и сода качественно отличаются от сульфата аммония тем, что они образуют кристаллогидраты переменного состава, которые можно рассматривать как самостоятельные химические соединения. Для каждого вида кристаллогидрата кривая сорбции имеет характер, аналогичный с приведенной изотермой для сульфата аммония. Поэтому кривые сорбции соды и буры имеют ступенчатый характер. Каждая ступень соответствует кривой сорбции для определенной структуры кристалла. Изотерма сорбции для безводной соды (Na_2CO_3) соответствует участку кривой до влагосодержания: $u=0{,}17$ кг влаги/кг абс. сух. в-ва, а при большем влагосодержании материала идет поглощение влаги моногидратом соды ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$).

Аналогичный вид имеет кривая сорбции для буры, у которой участок до влагосодержания ($u=0{,}87$) соответствует поглощению влаги пятиводной бурой ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), а выше ($u=0{,}87$) — десятиводной бурой ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

При расчетах процесса сушки обычно требуется знать ве-

личину давления пара воды над поверхностью материала, которая изменяется в зависимости от его температуры и влагосодержания. График $p_п = f(u)$ для сульфата аммония при разных температурах показан на рис. 4. Аналитическая зависимость этой функции представлена в виде полинома:

$$p_п = Au + B, \quad (1)$$

где $p_п$ — парциальное давление водяного пара над поверхностью материала, мм рт. ст.; u — влагосодержание материала, кг влаги/кг абс. сух. в-ва; A — коэффициент, зависящий от свойств материала; B — коэффициент, который определяется как свойствами материала, так и температурой:

$$B = at^b, \quad (2)$$

где a и b — коэффициенты, постоянные для данного материала.

Например, для сульфата аммония уравнение (1) имеет вид

$$\ln p_п = 0{,}116u + 0{,}335t^{0,64}, \quad (3)$$

для соды

$$\ln p_п = 0{,}064u + 0{,}458t^{0,573}. \quad (4)$$

Зависимость (3) проверена в интервале влагосодержания от 0,05 до 2 кг влаги/кг абс. сух. в-ва, а (4) — от 0,17 до 3,5 кг влаги/кг абс. сух. в-ва. Полученные данные были использованы при проектировании сушильных установок, которые успешно эксплуатируются промышленностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Теория сушки. — М.: Госэнергоиздат, 1950.

2. Шейман В. А. Гигроскопические свойства хлористого калия. — ЖПХ, 1967, т. 10, № 2, с. 268—373.

3. Никитина Л. М. Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергии связи влаги с материалом. — М.: Госэнергоиздат, 1963.

УДК 631.841.1

В. Я. ЛЕБЕДЕВ, С. В. ФЕДОСОВ, Е. П. БАРУЛИН,
В. С. РОМАНОВ, Е. Н. КИСЕЛЬНИКОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СУШКИ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Завершающей стадией получения большинства минеральных удобрений является сушка. Практически все производимые химической промышленностью удобрения высушиваются в настоящее время в конвективных сушилках (барабанных, псевдоожиженного слоя, комбинированных). Несмотря на то, что вопросы статики, кинетики и динамики сушки довольно широко освещены в научно-технической литературе [1—4], механизм процесса изучен далеко не достаточно. А. В. Лыковым и его школой [1, 2] разработана теория внутреннего тепломассопереноса в капиллярно-пористых телах в процессе сушки. В то же время, как справедливо отмечают авторы [3], интенсивность тепломассопереноса в значительной степени определяется аэродинамической и тепловой обстановкой в газовой среде, окружающей высушиваемый материал. В общем случае потоки тепла и массы к взвешенной частице неизотропны по поверхности и определяются условиями обтекания. Поэтому математически описать взаимосвязанный тепломассоперенос от частицы в газовую фазу довольно сложно. В общем случае используется метод экспериментального определения коэффициентов тепломассоотдачи с последующим введением их в расчетные методики. При этом в расчетах сушки дисперсных материалов в качестве одной из упрощающих предпосылок принимают, что частицы имеют сферическую форму, представляют собой однородное капиллярно-пористое тело, содержащее капиллярную или поверхностную влагу. Часто подобные допущения принимаются и при анализе процессов сушки растворимых веществ. Такой подход позволяет в ряде случаев получить математическое описание процесса сушки, довольно хорошо согласующееся с опытными данными, но чаще всего при этом весьма далек от реальной физической картины процесса. Авторами исследовались процессы сушки минеральных удобрений в комбинированных установках с закрученными потоками [5, 6] и процессы сушки растворов неорганических солей при пневматическом распылении [7, 8]. Анализируя под микро-

скопом отдельные частицы сульфата аммония, карбамида, хлористого калия, полученные в результате распылительной сушки и сушки во взвешенном слое, авторы убедились, что даже самые тонкодисперсные из них представляют собой не индивидуальные кристаллы, а конгломераты с развитой поверхностью. Поверхность же влажных частиц, образованная пленкой насыщенного раствора материала, более сглажена. Толщина пленки невелика, однако, следует отметить, что капиллярные щели в конгломератах также заполнены насыщенным раствором. В высушенных частицах авторы наблюдали в капиллярных щелях наличие кристаллов и защемленного ими раствора.

Проведенные наблюдения позволяют предположить следующий механизм сушки растворимого удобрения. Влажная частица, попадая в струю высокотемпературного газового теплоносителя, начинает интенсивно обмениваться теплом и массой с окружающей средой. Под действием теплового потока, поступающего от сушильного агента, из пленки раствора выпаривается влага. Происходит кристаллизация испарением. По мере испарения влаги сплошность пленки нарушается, обнажаются капиллярные щели, из которых также начинается испарение влаги. При этом, если капилляр оказывается продолжительным, то возможно выпадение кристаллов у поверхности частиц и закаливание влаги в капилляре. Следует отметить, что выпадение кристаллов из раствора экспериментально обнаружено и авторами работы [9]. Они наблюдали возникновение корки, образованной кристаллами стрептомицина на поверхности капли диаметром 1,5 мм.

Проведенные нами исследования показали, что при сушке удобрений сплошной корки материала не образуется: пленка насыщенного раствора при испарении влаги теряет сплошность и кристаллы осаждаются на поверхности в виде групп частиц.

В процессе распылительной сушки вначале происходит концентрирование раствора в капле. Когда концентрация растворенной соли достигает насыщения, начинается процесс кристаллизации в капле. Образовавшиеся кристаллы, находясь в пересыщенном растворе, служат центрами зародышеобразования. В условиях продолжающейся сушки раствор насыщается кристаллами. Затем наступает момент, когда содержание влаги в капле становится близким к гигроскопическому. Кристаллы сжимаются в стесненную группу. Обра-

зуется влажная частица, сушка которой протекает по описанному выше механизму.

Большое влияние на механизм сушки оказывает теплота фазового перехода «жидкость→твердое». Количество выделяющегося (или поглощаемого) при кристаллизации тепла необходимо учитывать в расчетах процессов сушки, особенно если вещество имеет несколько модификационных состояний в зависимости от температуры.

Если при сушке выделяется в процессе кристаллизации значительное количество тепла, то возможно не только заклинивание влаги, но и удаление ее в глубь частицы под действием термоградиентной диффузии. Поглощение тепла при кристаллизации наоборот будет способствовать продвижению влаги из глубины капилляра.

Большую помощь в расчетах процессов сушки может принести использование изотерм сорбции и десорбции влаги. В работах [1, 2] отмечается, что с их помощью удается не только исследовать свойства материала, но и подобрать оптимальный вариант проведения процесса сушки. На наш взгляд использование термограмм в методике расчета процессов сушки минеральных удобрений позволит более полно учесть теплоту фазового перехода растворенного вещества из жидкого состояния в кристаллическое. Методика расчета в этом случае должна учитывать кинетику испарения влаги из раствора, изменение во времени массовой скорости кристаллизации и количество выделяющегося при этом тепла.

Учет рассмотренных явлений позволит более обоснованно и рационально разрабатывать инженерные методики расчета промышленных аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. — М.—Л.: ГЭИ, 1956, 464 с.

2. Лыков А. В. Теорня сушки. — М.: Энергня, 1968, 472 с.

3. Романков П. Г., Рашковская Н. Б. Сушка во взвешениом состояиин. — Л.: Хнмия, 1979.

4. Плановский А. Н., Муштаев В. И., Ульянов В. М. Сушка дисперсиых матерналов в химнческой промышленности. — М.: Хнмия, 1979.

5. Романов В. С., Лебедев В. Я., Барулин Е. П., Кисельников В. Н. — В кн.: Технологня минеральных удобренний. — Л.: изд. ЛТИ им. Леисовета, 1979, с. 118—122.

6. Барулин Е. П. Автореф. дис. иа соиск. учен. степеии канд. техн. наук. Иваново, 1977, 23 с. (Ивановский химнко-технологнческий ннститут).

7. Федосов С. В. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Иваново, 1978, 21 с. (Ивановский химико-технологический институт).
8. Романов В. С. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Иваново, 1979, 23 с. (Ивановский химико-технологический институт).
9. Кремнев О. А., Боровский В. Р., Долинский А. В. Скоростная сушка. — Киев: ГИТЛ, 1963, 382 с.

УДК 631.835(088.8).

М. С. АЛАСМАНОВ, А. П. ДЖАФАРОВ,
С. М. ИБРАГИМОВА, Н. И. ГОДЖАЕВ, М. Ш. АТАЕВ *

РАСЧЕТ ФОСФАТНОГО КОМПЛЕКСА СУПЕРФОСФАТА И ЕГО ФАЗОВОГО СОСТАВА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕСИ КИСЛОТ

Конденсированные реагирующие системы, такие как суперфосфат, в начальных стадиях представляют собой гель, а затем образуют порошкообразное сыпучее тело, жидкую фазу которого трудно отделить и раздельно проанализировать. Обычный прием анализа суперфосфата заключается в экстрагировании пробы сначала водой, а затем раствором лимоннокислого аммония и в последующем анализе полученных вытяжек. Между тем такой валовый анализ не дает представления о фазовом составе системы и относительном количестве фаз в каждый момент реакции. Поэтому для выяснения возможности кристаллизации монокальцийфосфата или дикальцийфосфата в различных условиях разложения апатита и влияния выделяющихся кристаллов на скорость процесса, представляет интерес характеристика фазового комплекса, образующегося на различных стадиях разложения апатита смесью кислот (H_2SO_4+HCl).

В настоящей статье приводятся результаты лабораторных исследований и расчета фазового состава фосфатного комплекса суперфосфата, образующегося из апатита с применением смеси отработанной серной и абгазной соляной кислот при молекулярном соотношении ($H_2SO_4:HCl=95:5$) [1].

* Работа выполнена под руководством профессора Б. А. Копылева.

Концентрация смеси кислот составляла 60, 63, 66, 69% при норме смеси кислот $n=70$ вес. ч. на 100 вес. ч. апатита.

Разложение апатита смесью отработанной серной и абгазной соляной кислот проходит так же, как и разложение апатита серной кислотой в две стадии. На первой стадии разложение фосфатов протекает весьма интенсивно за счет замены части серной кислоты более активной абгазной соляной кислотой. В результате образуется свободная H_3PO_4 с выделением сульфата кальция и хлорида кальция. На второй стадии выделившаяся H_3PO_4 реагирует с остальной частью апатита, образуя раствор H_3PO_4, равновесный с $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, причем, скорость разложения фосфатов не замедляется, что объясняется тем, что взаимодействие непрореагировавших фосфатов с фосфорной кислотой происходит в присутствии хлорида кальция, так как при добавлении последнего к фосфорной кислоте повышается активность ионов водорода в растворе [2].

В полученном суперфосфате определяли содержание P_2O_5 всех форм, влагу и степень разложения апатита [3]. В табл. 1

Таблица 1

Зависимость аналитических показателей суперфосфата от концентрации смеси кислот ($H_2SO_4 : HCl=95:5$), срок дозревания — 4 дня

Концентрация смеси кислот (H_2SO_4+HCl), %	Содержание, %						Коэффициент разложения апатита, %
	$P_2O_{5общ.}$	$P_2O_{5усл.}$	$P_2O_{5своб.}$	$P_2O_{5водн.}$	влага	ионы Cl	
60	20,1	18,89	8,1	17,8	13,9		94,0
63	20,3	19,02	7,6	18,0	12,5	0,12	93,5
66	20,6	19,21	7,1	18,2	11,4		93,1
69	20,8	19,15	6,5	18,1	10,6		92,0

приведена зависимость изменения аналитических показателей суперфосфата от концентрации смеси кислот (начальная температура кислот — 55 °С, срок дозревания — 4 дня).

Как видно из табл. 1, степень разложения апатита в зависимости от концентрации смеси кислот через 4 дня составляет от 92 до 94%. Для сравнения отметим, что степень разложения апатита в «вызревшем» суперфосфате через 15—

20 суток, полученном на основе сернокислотного разложения апатита, составляет не более 94%.

На основании аналитических показателей суперфосфата (см. табл. 1) рассчитывали фазовый состав фосфатного комплекса суперфосфата графоаналитическим методом [5, 6]. В качестве примера приводим расчет фосфатного комплекса суперфосфата и его фазового состава для исходных данных:

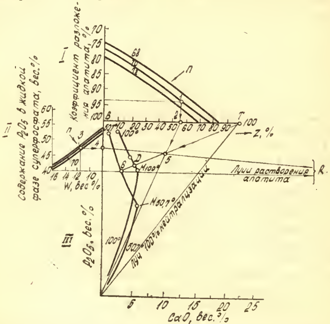


Схема расчета фазового состава фосфатного комплекса суперфосфата, образующегося из апатита с применением смеси отработанной серной и абгазовой соляной кислот

$n=70$ мас. ч., $w=11{,}4\%$, $K=93{,}1\%$, концентрация смеси кислот — 66% (см. табл. 1).

По формулам [5—6] рассчитываем степень нейтрализации первого водородного иона фосфорной кислоты в фазовом составе ($z=56\%$); выход суперфосфата на одну весовую часть апатита $q=1{,}9$; содержание P_2O_5 или начальную концентрацию H_3PO_4 в жидкой фазе в конце первой стадии процесса $P_2O_5=47{,}7\%$.

Затем с помощью графического построения (рисунок 1) для $z=56\%$ и $P_2O_5=47{,}7\%$ определяем составы: фосфатного

комплекса перед кристаллизацией соли — 45,8% P_2O_5 (а), 10% CaO и жидкой фазы суперфосфата при 50,7 °C — 41,0% P_2O_5 (в); 3,0% CaO и при 100 °C — 42,1% P_2O_5 (в); 4,9% CaO. Содержание P_2O_5 в осадке $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ определяется с учетом молекулярных весов [5—6] (C=56,3%). Тогда количество твердой фазы в 100 мас. ч. заданного фосфатного комплекса (в расчете на P_2O_5): $X=26\%$, а $Ж=100-26=74\%$.

Количество P_2O_5 в жидкой и твердой фазах фосфатного комплекса (в мас. ч.) составляет соответственно: $(P_2O_5)_т = 14{,}6$, $(P_2O_5)_ж=31{,}1$. Содержание P_2O_5 в жидкой фазе по отношению к общему содержанию P_2O_5 в фосфатном комплексе составит (в %): $(P_2O_5)=68{,}2$.

Количество твердой фазы в суперфосфате можно определить по формуле Чепелевецкого [5], если известна доля X твердого $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в фосфатном комплексе, которая определяется с помощью графического построения (см. рисунок 1). На рисунке показана номограмма фазового состава суперфосфата (по Чепелевецкому). Эта номограмма состоит из трех частей. Верхняя часть I указывает зависимость степени нейтрализации z от коэффициента разложения апатита K и нормы H_2SO_4 (n). Левая часть II дает зависимость содержания P_2O_5 в жидкой фазе (к началу I стадии) и конечной влажности суперфосфата w от нормы H_2SO_4 (n). В нижней части III приведены изотермы системы $CaO-P_2O_5-H_2O$ для 50,7 и 100 °C.

Известным методом [5—11] построения найдем положение луча нейтрализации по верхней номограмме. Для этого проведем прямую из точки ординаты ($K=93{,}1\%$) до пересечения с кривой при $n=70$ вес. ч. (точка *1*). Из точки *1* опускаем перпендикуляр на шкалу нейтрализации BT и находим $z=56\%$ (точка *2*); полученную точку *2* соединяем с началом координат O. Это будет луч нейтрализации. По конечной влажности суперфосфата $w=11{,}4\%$ определяем начальную концентрацию H_3PO_4 в жидкой фазе в конце первой стадии — 47,7% P_2O_5 (точка *4*). Далее из точки *4* ординаты по значению 47,7% P_2O_5 проводим луч растворения к точке R состава апатита (за пределами рисунка 1). Пересечение лучей растворения и нейтрализации дает точку *5* — состав искомой фосфатной части суперфосфата — 45,8% P_2O_5 и 10% CaO.

Как видно из диаграммы, эта точка находится в поле кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ при 50,7; 100 °C, следовательно, фосфатный комплекс суперфосфата в данный момент

состоит из жидкой фазы (раствор H_3PO_4, насыщенный монокальцийфосфатом) и твердой фазы — $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Проводим луч кристаллизации монокальцийфосфата из точки *Т* через точку *5* до пересечения его в точке *Д* с изотермой 100°С. Эта точка изображает состав жидкой фазы горячего суперфосфата: 42,1% P_2O_5 и 4,9% CaO. Доля выпавшего $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в фосфатном комплексе (X) определяется графически из отношения длины отрезка *5Д* к длине всего луча кристаллизации *ТД* и составляет $X=18/60=0,3$. Таким образом, содержание твердой фазы в суперфосфате, рассчитанное по формуле Чепелевецкого [5], составляет $T=68,4\%$. Тогда содержание жидкой фазы в суперфосфате Ж=100—68,4=31,6% и отношение в суперфосфате Т:Ж=68,4:31,6=2,16.

Аналогично рассчитанные составы суперфосфатов, полученных из апатита с использованием смеси отработанной сер-

Таблица 2

Количество жидкой и твердой фаз в горячем суперфосфате, фосфатном комплексе и в суперфосфате

Аналитические показатели суперфосфата,		Начальная концентрация P_2O_5 в конце первой стадии процесса, (%)	Состав жидкой фазы горячего суперфосфата, %		Состав фосфатного комплекса, %		Содержание в суперфосфате		Массовое соотношение Т:Ж
K, %	w, %		P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO	твердая фаза	жидкая фаза	
			$t=100$ °C						
94,0	13,9	44,0	38,8	5,8	43,1	9,9	65,5	34,5	1,90
93,5	12,5	46,1	41,0	5,3	44,5	9,7	66,8	33,2	2,01
93,1	11,4	47,7	42,1	4,9	45,8	10,0	68,4	31,6	2,16
92,0	9,6	49,5	45,1	4,3	48,0	9,8	70,0	30,0	2,33
			$t=50,7$ °C						
94,0	13,9	44,0	36,5	1,0	43,1	9,9	68,5	31,5	2,27
93,5	12,5	46,1	39,5	3,3	44,5	9,7	69,8	30,2	2,31
93,1	11,4	47,7	41,0	3,0	45,8	10,0	70,7	29,3	2,41
92,0	9,6	49,5	43,2	2,4	48,0	9,8	72,0	28,0	2,57

ной и абгазной соляной кислот различной концентрации при норме смеси кислот 70 мас. ч. на 100 мас. ч. апатита, приведены в табл. 2.

Результаты исследования дают возможность графического определения фосфатного комплекса суперфосфата и его фазового состава, полученного с применением смеси кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алосманов М. С. и др. — В кн.: Ученые записки. — Баку: АЗИНЕФТЕХИМ им. Азизбекова, 1973, вып. 5, с. 52.
2. Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Под ред. Позина М. Е. и Копылева Б. А. — Л.: Химия, 1970, с. 121.
3. Позин М. Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. — Л.: Химия, 1968.
4. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Т. 2. — Л.: Химия, 1974, 1531 с.
5. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. — М.: Госхимиздат, 1958,
6. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. — Л.: Химия, 1972, с. 313.
7. Орехов И. И. — ЖПХ, 1972, № 4, с. 32.
8. Алосманов М. С. и др. — В кн.: Ученые записки. — Баку: АЗИНЕФТЕХИМ им. Азизбекова, 1977, вып. 8, с. 61—65.
9. Вейдерма А. — ЖПХ, 1972, № 3, с. 56.
10. Копылов В. А. и др. Производство двойного суперфосфата. — М.: Химия, 1976, с. 196.

СОДЕРЖАНИЕ

Межвузовский сборник научных трудов

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Редактор **Г. М. Васильева**
Технический редактор **Г. С. Геменрайх**
Корректор **О. Н. Мартынова**

Сдано в набор 6.03.81. Подписано к печати 28.05.81. М-28354.
Высокая печать. Печ. л. 10,5. Усл. печ. л. 9,76. Уч.-изд. л. 9,75.
Формат 60×84[1]/16. Бумага типограф. № 3. Литературная гарнитура.
Заказ 1360. Тираж 1000 экз. Цена 1 р. 04 к.

Редакционно-издательский отдел ЛТИ им. Ленсовета
198013, Ленинград, Московский пр., 26

Межвузовская типография (3) СППО-2 Ленуприздата
198013, Ленинград, Московский пр., 26

УДК 546.185:622.32. **Влияние условий кислотного выщелачивания карбонатов из кингисеппских фосфоритов на дисперсность и флотационные свойства твердых фаз.** Беляков В. А., Треущенко Н. Н., Шувалова Н. К., Бельченко Г. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 3.

Исследовано влияние времени на разрушение частиц кингисеппской фосфатной руды при выщелачивании карбонатов серной кислотой.

Изучен рост, разрушение, флотируемость образовавшихся при разложении доломита кристаллов гипса. Измерена удельная поверхность твердых фаз.

Определены оптимальные размеры частиц кингисеппской фосфатной руды и время обработки серной кислотой в процессе флотационно-химического обогащения.

Ил. 3, табл. 2, библиогр. 5.

УДК 661.846.23. **Исследование путей переработки растворов обезмагнивания ковдорского апатитового концентрата в магнийсодержащие продукты.** Лаврова Т. В., Треущенко Н. Н., Черепанова Э. В., Бельченко Г. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 9.

Получены данные по очистке растворов обезмагнивания ковдорского апатитового концентрата от примесей. Показана возможность получения чистого раствора сульфата магния путем ступенчатой нейтрализации известковым молоком. На первой стадии при подаче гидроокиси кальция на осаждение SiO_2 до pH$\sim$3 из раствора практически нацело выделяется SiO_2, дальнейшее увеличение pH до 5 позволяет провести очистку раствора от P_2O_5, и далее путем доведения pH раствора до 10 происходит осаждение эквимолекулярной смеси гидроокиси магния и гипса, с последующим разделением этой смеси на гидроциклонах и получением после отделения влаги продукта, содержащего 93% окиси магния.

Табл. 2, библиогр. 3.

УДК 661.846.23. **Влияние примесей на фильтрационные свойства осадков магнийаммонийфосфата, получаемых в системе $MgO—P_2O_5—SO_3—NH_3—H_2O$.** Валовень В. И., Позин М. Е., Треущенко Н. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 14.

Проведены исследования по изучению влияния примесей (Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, F^-, SiF_6^{2-} и CaO), присутствующих в растворах обезмагнивания, на фильтрующие свойства и влагоемкость осадков магнийаммонийфосфата. Показано, что наиболее отрицательное влияние оказывает присутствие Al_2O_3, Fe_2O_3 и фтора в виде SiF_6^{2-}. При повышении содержания Al_2O_3 с 0,003 до 0,033% производительность фильтрации снижается с 900 до 1700 кг/м²·ч, Fe_2O_3 с 0,01 до 0,05% — с 500 до 215 кг/м²·ч, SiF_6^{2-} с 0,05 до 0,2 — 650 до 180 кг/м²·ч. Влияние F^-, CaO и SiO_2 сказывается в меньшей степени. Влияние примесей на производительность фильтрации носит аддитивный характер. Влагоемкость осадков наиболее увеличивается в присутствии Al_2O_3 и SiO_2 (до 53 и 58% при содержании соответственно 0,070% Al_2O_3 и 0,2% SiO_2). Показаны пути улучшения фильтрующих свойств и снижения влагоемкости.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 6.

УДК 661.632. **Сернокислотное разложение ковдорского апатита.** Балабанович Я. К., Лаптев М. Я., Смородинов А. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 20.

Рассмотрен процесс разложения ковдорского апатита серной кислотой и смесью серной и кремнефтористоводородной кислот применительно к условиям дигидратного процесса. Показано влияние добавки кремнефтористоводородной кислоты на степень извлечения P_2O_5, MgO и Fe_2O_3 из ковдорского апатита, а также влияние этой добавки на форму и размер кристаллов фосфогипса.

Табл. 2, библиогр. 3.

УДК 621.355.17:661. **Перспективы комплексной переработки доломита.** Хуснутдинов В. А., Сайфуллин Р. С. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1980, с. 24.

Обобщены результаты исследований, проведенных на кафедре ТНВ КХТИ им. С. М. Кирова, по переработке доломита и гипса карбонизацией гипсодоломитовой суспензии на дисперсный мел и сульфат магния, а также конверсии последнего с хлоридом калия в присутствии мочевины с получением в итоге сульфата калия и ЖАУ. Показаны перспективы комплексной переработки доломита, фосфогипса и хлористого калия на бесхлоридные магниевые и калийные удобрения, дисперсный мел и окись магния.

Ил. 3, табл. 2, библиогр. 27.

УДК 661.634:542.61. **Об извлечении примесей при экстракции фосфорной кислоты трибутилфосфатом.** Богданова С. С., Чулкова Э. Н., Панов В. П., Терещенко Л. Я. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 32.

Исследовано распределение фтористых соединений, P_2O_5, SO_4^{2-}, MgO, R_2O_3 между водной и органической (100% ТБФ) фазами применительно к экстракционной фосфорной кислоте при температуре 20—60 °С. Установлено незначительное извлечение MgO, R_2O_3 и фтористых соединений в органическую фазу, что позволяет получать фосфорную кислоту, практически не содержащую солей Fe, Al, Mg, и снизить содержание фтора в кислоте в 2,5—4,0 раза. Коэффициент распределения P_2O_5 в системе, содержащей примеси металлов, меньше, чем в системе H_3PO_4—H_2SO_4—H_2O, что может быть следствием связывания части P_2O_5 в неэкстрагируемые фосфаты.

Табл. 2, библиогр. 8.

УДК 661.634,2:662.614. **Тепловой режим процесса получения экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом без использования вакуум-испарительной установки.** Иванов Е. В., Зинюк Р. Ю., Царькова И. М. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1979, с. 36.

В статье приведены зависимости температуры фосфорнокислотной суспензии в экстракторе от расхода апатитового концентрата, скорости

отсасываемого газа, поверхиости испареиия и других параметров процесса. Показана возможность поддержания иормальиого температурного режима процесса фосфорнокислотной экстракции полугидратным методом без использоваиия вакуум-испарительной установки.

Ил. 2, библиогр. 7.

УДК 661.632.12; 546.42.01. **О поведеиии редкоземельиых элеметов при переработке природиых фосфатов.** Вашкевич Н. Г., Гуллер Б. Д., Позин М. Е. — В кн.: Технология мнеральиых удобреиий. Межвузовский сборник иаучных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 41.

На осиове выполнеиных исследованнй растворимости солей церия в фосфорнокислотых растворах разиого состава и эксперимеитальных даиных по соосаждению церия с ди- и полугидратом сульфата кальция обсуждаются возможные пути перехода примесей редкоземельных элемеитов в твердую фазу при серио- и фосфориокислотиой переработке прироДиых фосфатов.

Установлеио, что при производстве экстракциониой фосфориой кислоты, в системе $CaO—P_2O_5—H_2O$ переход соедииений церия в осадок сульфата кальция является неравновесным процессом, т. е. определяется захватом примеси. При получении простого и двойиого суперфосфата иа осиове апатитового коицентрата, когда жидкие фазы производствеиных масс насыщены фосфатами кальция, преимущественными формами соедииеиий РЗЭ являются твердые растворы фосфатов кальция и РЗЭ, а также фторидиые соедииення.

Ил. 3, табл. 2, библиогр. 23.

УДК 661.634,542.65. **Влияиие примесей иа взаимопревращеиия кристаллогидратов сульфата кальция в фосфориокислотиых растворах.** Иваичеико Л. Г., Гуллер Б. Д., Зииюк Р. Ю., Бирюкова Т. Н. — В ки.: Технология минеральиых удобреиий. Межвузовский сборник научиых трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Леисовета, 1981, с. 49.

Примеиительно к вопросу получения экстракциоиной фосфориой кислоты из доломитизированиых фосфоритов разиого состава исследовано влияние примесей магиия, алюминия и железа, а также добавок серной и кремиефтористоводородиой кислот иа процессы гидратации полугидрата и дегидратации гипса в фосфорнокислотиых растворах концентрации 15 и 25% P_2O_5.

Оценено влияние указаииых соедииений на изменение длительиости фазовых превращенй, фильтрующие свойства образующихся твердых фаз и содержание в них водоиерастворимых фосфатных соедииений.

Ил. 2, табл. 2, библиогр. 12.

УДК 661.634. **Исследоваиие возможиости использоваиия трехокиси серы для коицентрироваиия экстракциоиной фосфориой кислоты.** Зиюк Р. Ю., Шапкин М. А., Фомичёва Т. И., Ерыгииа О. В. — В ки.: Технология миеральных удобреиий. Межвузовский сборник иаучиых трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 57.

Изучен процесс поглощения трехокнси серы фосфориой кислотой коицеитрации 55—76% P_2O_5. При этом происходит коицентрироваиие фос-

форной кнслоты как за счет связывання свободной воды, так и за счет теплоты смешения. Предложена технологнческая схема концентрнрования экстракцнонной фосфорной кнслоты с применением трехокнси серы в внде газовой смеси, взятой непосредственно после контактных аппаратов сернокнслотного пронзводства.

Ил. 1, табл. 2, библногр. 5.

УДК 631.885.002. **Высокотемпературное разложенне снрнйских фосфорнтов экстракцнонной фосфорной кнслоты.** Ибо Мухаммед, Каганскнй И. М. — В кн.: Технологня мннеральных удобрений. Межвузовскнй сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ нм. Ленсовета, 1981, с. 60.

Изучен процесс разложения сирийскнх фосфорнтов экстракционной фосфорной кислотой. Исследовано влнянне концентрацнн н нормы кнслоты, температуры взаимодействня на степень разложення сырья, дегндратацню ортофосфатов, состав н свойства конечного продукта.

Ил. 4, табл. 4, библиогр. 5.

УДК 661.2:669.712.1. **Термоднимамнческнй аналнз процессов, протекающнх при темическом обжиге фосфогнпса в смесн с иефелином.** Алексеев А. И., Баринова Л. Д. — В кн.: Технологня минеральных удобрений. Межвузовскнй сборннк научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ нм. Ленсовета, 1981, с. 68.

Рассмотрен вопрос о возможностн нспользования сульфата кальцня в качестве известнякового компонента при спеканнн его с нефелнном $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Проведенный термодинамическнй анализ этой реакции показывает, что нспользованне $CaSO_4$ для спекания с нефелнном затруднено тем, что температура разложения сульфата кальцня выше, чем температура полного разложення нефелина, чем и объясняется малый выход по Al_2O_3.

На основанни проведенных термоднндамнческих расчетов предложено использовать для спекання с нефелином $CaCO_3$, полученный путем конверснонной переработки фосфогипса карбонатнымн растворамн.

Ил. 2, табл. 2, библиогр. 6.

УДК 661.632. **Исследованне особениостей промывки фосфогнпса в проточнодвнжущемся слое материала.** Абрамов В. Я., Позина М. Б., Кулннич О. В. — В кн.: Технологня минеральных удобренний. Межвузовскнй сборник научных трудов. — Л.: нзд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 75.

В результате нсследования на моделн колонного аппарата показана прннципиальная возможность промывкн фосфогнпса с крупностью частиц более 0,1 мм при противоточном двнжении твердой и жндкой фаз. Приведены данные о влиянии на эффективность вытеснения кислоты из слоя днсперсности фосфогипса, скорости движения раствора и температуры.

Ил. 4, табл. 2, бнблиогр. 5.

УДК 546.185:631.85. **Исследование кинетики высокотемпературной аммонизации ортофосфорной кислоты.** Куликов Б. А., Каганский И. М., Рило Р. П. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 82.

Изучено влияние температуры процесса, соотношение аммиака и ортофосфорной кислоты, времени взаимодействия на степень дегидратации ортофосфатов и состав получаемых полифосфатов аммония. Выведено уравнение кинетики образования полифосфатов аммония, что позволяет выбрать параметры процесса для получения продукта заданного состава.

Ил. 8, табл. 1, библиогр. 8.

УДК 631.893. **Получение сульфата кальция из содо-поташных растворов с использованием сульфата кальция.** Баринова Л. Д., Алексеев А. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 90.

Проведено исследование процесса конверсионной переработки фосфогипса содо-поташными растворами, глиноземного производства с получением сульфата кальция по замкнутому циклу переработки апатито-нефелинового концентрата с утилизацией фосфогипса.

Ил. 3, библиогр. 3.

УДК 661.8327532:546.32.226(088,8). **Растворимость нитрата мочевины в растворах $MgCl_2$ и HNO_3.** Хусаинутдинов В. А., Сайфуллин Р. С., Сулейманова А. З. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 97.

Исследована зависимость растворимости нитрата мочевины при 20 °С от концентрации хлорида магния (0—29%), которая описывается полиномом третьей степени. Определена зависимость концентрации мочевины от концентрации избыточной азотной кислоты (0—7%) при концентрациях хлорида магния 8, 16 и 33%.

Ил. 2, библиогр. 8.

УДК 661.26. **Исследования в области подготовки нитрозного газа производства слабой азотной кислоты.** |Зубов В. В.|, Позина М. Б., Серов А. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 100.

Приведены результаты испытаний процесса окисления нитрозного газа кислым конденсатом азотной кислоты концентрации 39—42% HNO_3 при температуре 210 °С, на промышленном агрегате производства слабой азотной кислоты Череповецкого АТЗ. Показано, что в результате обработки газа кислотой степень окисленности нитрозного газа повышается на 10%, а концентрация продукционной кислоты — на 1 мас. % HNO_3. Для получения более высоких показателей для окисления следует применять продукционную кислоту, концентрацией 57—59 мас. % HNO_3.

Ил. 2, библиогр. 2.

УДК 661.56:541.123. **О влиянии состава жидкой фазы иа взаимодействие компоиеитов системы HNO_x—NO_x—H_2O.** Панов В. П., Чупалова В. С., Терещенко Л. Я. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборннк научиых трудов. — Л.: нзд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 103.

Динамическим методом нсследовано равновесие в системе HNO_x—NO_x—H_2O при изменении парцнального давлення NO_x в газе в интервале 0,02—1,1·10^5 Па н степенн окисленностн 10—99% при 273—323 К. Показано, что растворенные недоокисленные формы соединений азота оказывают существенное влиянне на механизм кислотообразовання, а применение повышениых давлений в зоне абсорбцин NO_x благопрнятствует интенсификации скорости окисления окисн азота.

Ил. 3, библиогр. 6.

УДК 661.632. **Переохлаждеиие азотиокислотной вытяжки апатита.** Морозова Г. А., Акимов Л. И., Копылев Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 109.

Визуально-политермическим методом изучено пересыщение азотнофосфорнокислотиого раствора, полученного разложением апатнта 55%-ной азотной кислотой при норме 120% от стехиометрии с различным содержанием CaO в растворе. Показано, что с уменьшением концентрации CaO в растворе от 9,8 до 4,9% переохлаждение возрастает с 7,6 до 15,8°. Для растворов, отвечающих 85%-ной степенн выделения кальцня, температура кристаллизации нитрата кальция в отсутствие затравочиых кристаллов снижается до —43,5 °C вместо —14,7 °C в прнсутствии затравкн, а переохлаждение увеличивается с 15,8 до 42,5. Полученные количественные характеристики переохлаждения азотнокислотных растворов необходимы при управлении процессом кристаллнзацнн нитрата кальция.

Ил. 1, табл. 1, библиогр. 8.

УДК 661.56+661.634.2. **О переработке хубсугульских фосфоритов в сложные концентрироваииые удобрения азотнокислотным методом.** Ярош Е. Б., Дмитревский Б. А., Дмитриева Н. В., Абдуллаева Е. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 112.

Рассматривается схема переработки высококарбонатных хубсугульских фосфорнтов на концентрнрованные удобрения. Процесс осуществляется с предварительным разложением руды циркулирующим раствором нитрата магния и аммония с добавлением некоторого количества азотной кислоты. Прн этом из сырья извлекаются соединения магния, а на второй стадии получаются чистые азотнофосфатные растворы. При аммонизацни таких растворов образуются пульпы, содержащие практнчески весь фосфор в водорастворимой форме.

Ил. 2, табл. 1, библиогр. 4.

УДК 661.632:541.123. **Физико-химические свойства растворов, полученных при азотиокислотной переработке ковдорского апатита.** Куаиышбаев Б. К., Дмитревский Б. А., Копылев Б. А., Головина З. М. — В кн.: Технология минеральиых удобреиий. Межвузовский сборник научных трудов.— Л.: изд. ЛТИ имч Ленсовета, 1981, с. 116.

Изучены фнзнко-химические свойства растворов, образующихся при азотиокнслотном разложеиии ковдорского флотокоицентрата, по схеме с вымораживаиием нитрата кальция, склоиность этих растворов к пересыщенню, определеиы температуры раствореиня и крнсталлизацни из них нитрата кальцня.

Прнведены даиые по измененню плотности и вязкости этих растворов от температуры.

Ил. 2, табл. 2, библиогр. 6.

УДК 631.893.12. **Исследование условий аммонизации азотнофосфатных растворов, полученых азотнокислотым разложением ковдорского апатита.** Фадеева О. И., Дмитревский Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 122.

Изучены условия аммоннзации азотнофосфатиых растворов, полученных азотиокислотным разложеннем ковдорского апатита с последующим вымораживаннем ннтрата кальцня. Определеиы составы жндкой и твердой фаз и фазовое распределенне основных компонентов фосфатного сырья в зависимости от степенн аммонизацнн пульпы при температурах 80 и 90 °С.

Табл. 2, бнблиогр. 2.

УДК 661.632. **Азотиокислотиое разложение чилисайского флотоконцентрата.** Морозова Г. А., Куанышбаев Б. К. — В кн.: Технология мннеральных удобреиий. Межвузовскнй сборннк иаучных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Леисовета, 1981, с. 125.

Приведены результаты экспернментальиого нсследования разложения чилисайского флотокоицентрата азотной кислотой, изучено влияиие концентрации кнслоты, температуры, продолжнтельностн контакта фаз иа степень перехода осиовных компонентов фосфатного сырья в раствор, условия отделення нерастворнмого остатка фосфорита и намечены пути переработкн азотнокислотной вытяжки в сложные коицеитрированные удобрения.

Ил. 3, табл. 2, библногр. 10.

УДК 631.893. **Исследоваиие окисления красного фосфора в смешанном удобреини.** Никандров И. С., Загурская В. В., Ким П. П., Артюшина А. И. — В ки.: Технология мннеральных удобрений. Межвузовский сборннк трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 133.

Изучена кннетика окисления фосфора воздухом в присутствин катализатора соли медн. Установлено влнянне на скорость окнсления вида калиевого компонента смешанного удобрения и влажности воздуха. Модификация удобреиия мочевииоформальдегидным полимером обеспечивает высокую скорость окнслеиня.

Ил. 1, табл.1, бнблиогр. 3.

УДК 661.522.14:621.928.37. **О применении гидроциклонов в производстве сульфата аммония.** Кудрявцев Н. А., Пронин А. И., Рузанов С. Р., Карандеев В. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 138.

Приведены результаты экспериментального исследования процесса выделения кристаллического сульфата аммония из водного и маточного растворов. Установлена возможность применения гидроциклонов для совершенствования аппаратурного оформления стадий предварительного сгущения кристаллической соли и утилизации маточного раствора производства сульфата аммония.

Ил. 3, табл. 2, библиогр. 4.

УДК 541.123.81. **Исследование гигротермических свойств минеральных солей.** Архангельский А. Г., Веренина Т. М., Лебедев В. Я., Чумаевский В. А., Барулин Е. П., Кисельников В. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 143.

Приведены результаты исследования гигроскопических свойств сульфата аммония, соды, буры. На основании изотерм сорбции определены аналитические зависимости для расчета парциального давления водяного пара над поверхностью материала.

Ил. 4, библиогр. 3.

УДК 631.841.1. **К вопросу о механизме сушки минеральных солей во взвешенном состоянии.** Лебедев В. Я., Федосов С. В., Барулин Е. П., Романов В. С., Кисельников В. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 148.

В работе анализируются вопросы сушки дисперсных минеральных удобрений в аппаратах со взвешенным слоем. Показано, что при сушке растворимых минеральных солей дисперсную частицу необходимо рассматривать как конгломерат кристаллов, поверхность которого покрыта пленкой насыщенного раствора.

Библиогр. 9.

УДК 631.835:088.8. **Расчет фосфатного комплекса суперфосфата и его фазового состава, полученного с применением смеси кислот.** Алосманов М. С., Джафаров А. П., Ибрагимов С. М. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник научных трудов. — Л.: изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1981, с. 151.

В настоящей статье приводятся результаты лабораторных исследований и расчет фосфатного комплекса суперфосфата, полученного из апатита с применением смеси отработанной серной и абгазной соляной кислот, и его фазового состава.

Результаты исследований дают возможность графического определения фосфатного комплекса суперфосфата и его фазового состава.

Ил. 1, табл. 2, библиогр. 10.

1 р. 04 к.